

## Soluzioni Tampone

Si definiscono **soluzioni tampone** quelle soluzioni in grado di mantenere pressoché costante il proprio pH per aggiunta di una ragionevole quantità di acido o di base forte o per moderata diluizione, *perché contengono un opportuno sistema acido-base che si oppone alle variazioni di pH.*

### Tamponi Unilaterali e Tamponi Bilaterali

Si definiscono **Tamponi Unilaterali** quelle sostanze che sono capaci di contenere entro limiti ristretti le variazioni di pH che potrebbero esser provocate da basi forti o acidi forti aggiunti.

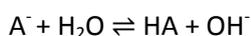
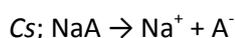
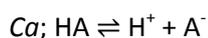
Si definiscono **Tamponi Bilaterali** le sostanze o miscele di sostanze che sono capaci di contenere entro limiti più o meno ristretti le variazioni di pH che potrebbero provocare sia basi forti e sia acidi forti aggiunti al sistema.

<b>Tamponi Unilaterali</b>	<b>Tamponi Bilaterali</b>
<p>SALI derivati da:</p> <p><u>Base debole/acido forte</u> (<math>\text{NH}_4\text{Cl}</math>; <math>\text{AlCl}_3</math>) tamponano le basi forti convertendole in basi deboli (<math>\text{NH}_4\text{OH}</math>) o in precipitati <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math></p> <p><u>Acido debole/base forte</u> (<math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>; <math>\text{CH}_3\text{COONa}</math>) tamponano gli acidi forti convertendole in acidi deboli (<math>\text{H}_2\text{CO}_3</math>; <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math>)</p>	<p>più utilizzati in chimica analitica</p> <p>SALI derivati da:</p> <p><u>Acido debole/base debole</u> (<math>\text{CH}_3\text{COONH}_4</math>)</p> <p><u>Acidi deboli poliprotici deboli</u></p> <p>Stesso acido poliprotico in diversi gradi di sostituzione</p> <p>SOLUZIONI derivate da:</p> <p><u>Acido debole/ sale</u> (<math>\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}</math>)</p> <p><u>Base debole/ suo sale</u> (<math>\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}</math>)</p>

## Calcolo del pH delle soluzioni tampone

- *Approccio Algebrico*

Sia una soluzione tampone costituita da HA (acido debole = Ca) + A<sup>-</sup> (suo sale = Cs)



$$[\text{Na}^+] = Cs$$

$$1. K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$2. K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{autoprotolisi}$$

$$3. [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \text{bilancio di carica} \quad [\text{Na}^+ = Cs]$$

$$4. Ca + Cs = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad \text{bilancio di massa}$$

$$\text{dalla 3.} \rightarrow [\text{A}^-] = Cs + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = Cs + [\text{H}^+] - K_w / [\text{H}^+]$$

$$\text{sostituzione in 4.} \rightarrow [\text{HA}] = Ca + \cancel{Cs} - \cancel{Cs} + K_w / [\text{H}^+] - [\text{H}^+] = Ca - [\text{H}^+] + K_w / [\text{H}^+]$$

e la 1. ( $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ ) diventa:

$$K_a = \frac{[H^+](C_s + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]})}{C_a - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}$$

I approssimazione:

$$[OH^-] \ll [H^+]; \rightarrow K_a = \frac{[H^+](C_s + [H^+])}{C_a - [H^+]}; H^+ = \frac{K_a(C_s - [H^+])}{C_a + [H^+]}$$

II approssimazione:

$[H^+] \ll C_s$ ; e  $[H^+] \ll C_a$ ;  $\rightarrow$

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

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}; \text{ Henderson-Hasselbach}$$

in modo analogo:

B (base debole =  $C_b$ ) +  $BH^+$  (suo acido coniugato =  $C_s$ )

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

dove  $pK_a$  è la costante di dissociazione acida dell'acido debole ( $BH^+$ )

- **Approccio Grafico: uso di diagrammi logaritmici**

HA (acido debole =  $C_a$ ) /  $A^-$  (suo sale =  $C_s$ )

$C_a$ ;  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$C_s$ ;  $NaA \rightarrow Na^+ + A^-$

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

1.  $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$
2.  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$  *autoprotolisi*
3.  $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$  *bilancio di carica* ( $[Na^+] = C_s$ )
4.  $C_0 = C_a + C_s = [HA] + [A^-]$  *bilancio di massa*

il *bilancio protonico* si ricava sostituendo il *bilancio di massa* (4) nel *bilancio di carica* (3), quindi dalla (4):

$C_s = [HA] + [A^-] - C_a = [Na^+]$ , che introdotta nella (3):

$$[HA] + [A^-] - C_a + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$$

5.  $[HA] + [H^+] = C_a + [OH^-]$  *bilancio protonico*

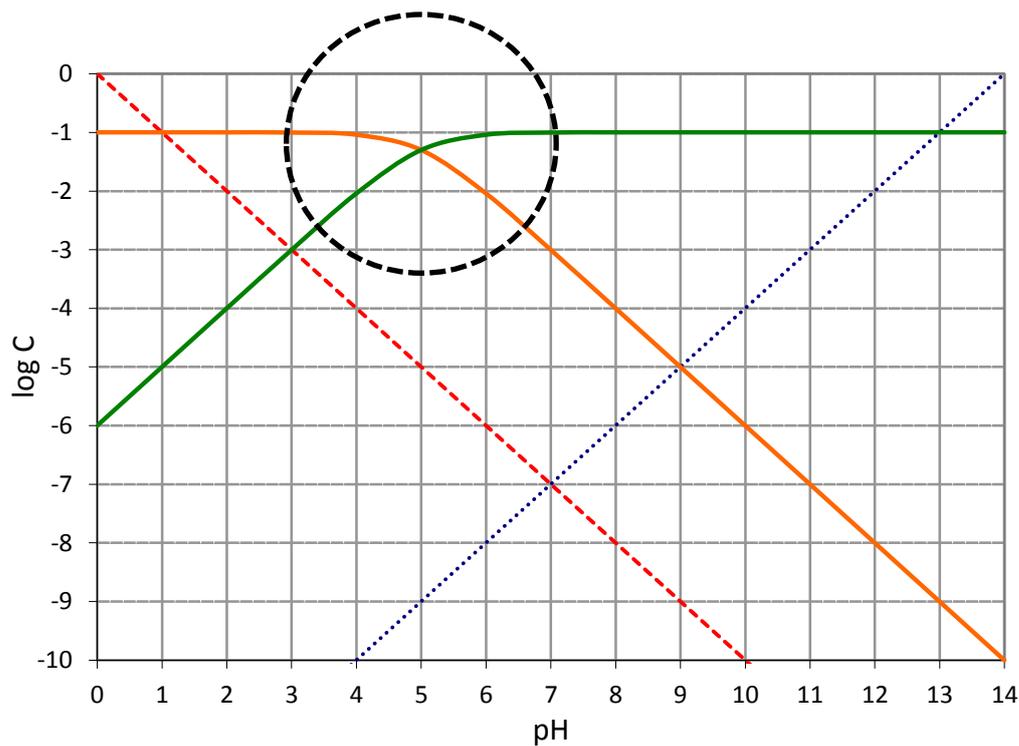
sostituisco  $[HA]$  ricavato dalla (4) in (5) e ottengo una forma equivalente di bilancio protonico:

$$C_a + C_s - [A^-] + [H^+] = C_a + [OH^-]$$

$$C_s + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \text{bilancio protonico}$$

➤ Esempio:

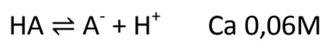
- $C_0 = 0,1$ ;  $pK_a = 5$



**NB:** le approssimazioni sono valide se attraverso “la circonferenza – il buco” non vedo  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  (raggio 2 unità di pH, centro nel punto sistema), approssimazione 100 volte

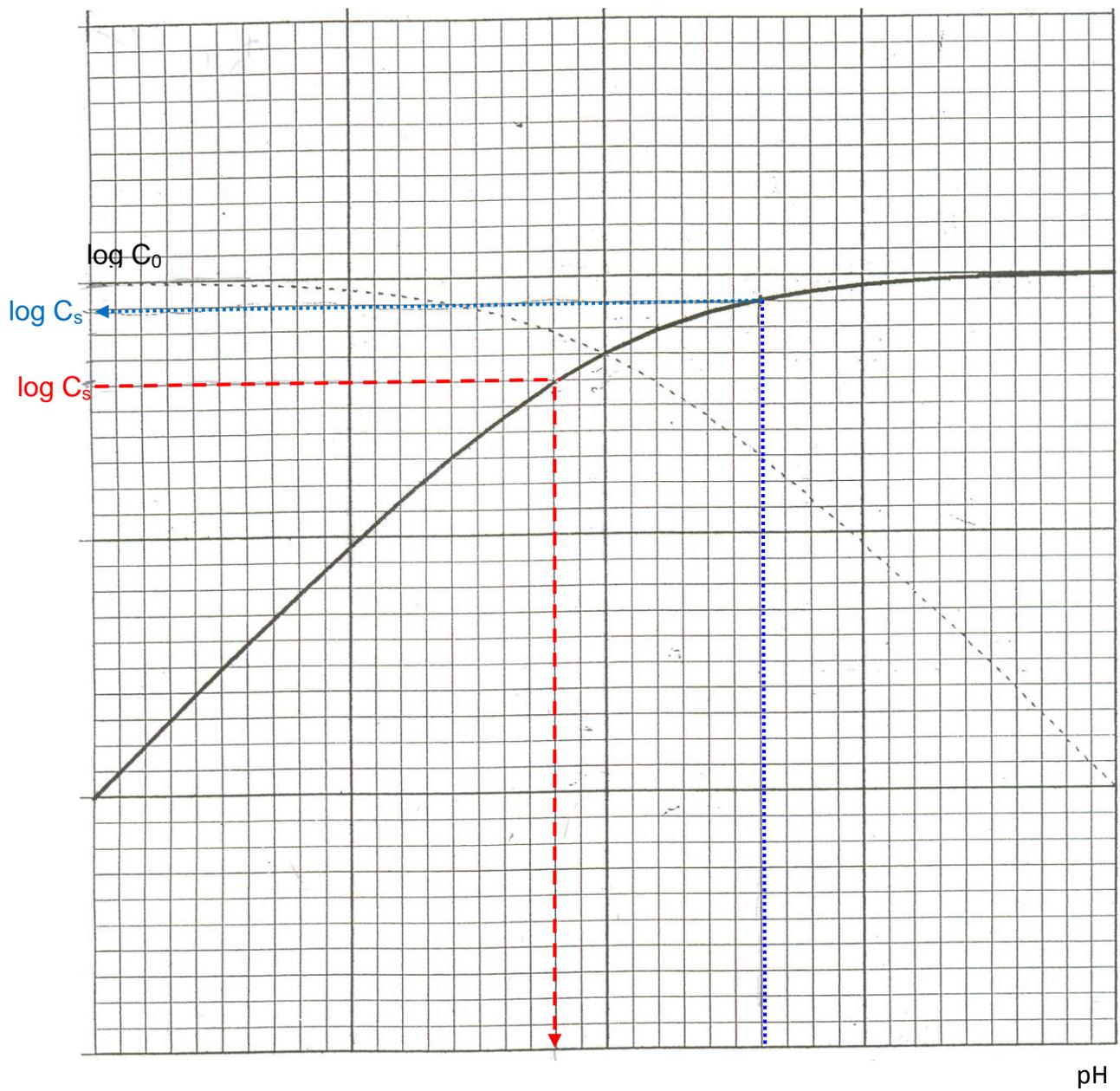
*Il pH della soluzione tampone è dato dall'intersezione tra la retta  $-\log C_s$  e la curva  $-\log [A^-]$ , quest'ultima calcolata per una concentrazione pari a  $C_0 = C_a + C_s$ ; inoltre note  $C_0$  e  $K_a$  è possibile ricavare  $C_s$  per ottenere un determinato pH*

➤ Esempio:



$$C_0 = C_a + C_s = 0,1M = \overline{[HA] + [A^-]}$$





1. *Calcolo del pH*

*intersezione tra log Cs e log [A<sup>-</sup>]*

$C_0 = 0,1; pK_a = 5$

$C_s = 0,04 \rightarrow \log -1,4; \quad pH = 4,82$

2. *Calcolo del Cs*

*per avere un dato pH*

noto che  $C_0 = C_a + C_s$

$C_0 = 0,1; pK_a = 5; pH = 5,6$

$\log C_s = -1,1$  (ricavato graficamente);  $C_s \approx 0,08$

$C_a = ?; C_0 - C_s = C_a; 0,1 - 0,08 = 0,02$

## Potere tamponante

Descrive la bontà della soluzione tampone nei confronti delle sue 2 proprietà:

1. resistere a variazioni di pH per diluizione
2. resistere a variazioni di pH per aggiunta moderata di acidi o basi forti.
- 3.

- *Effetto diluizione*

L'equazione approssimata  $pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$  è applicabile soltanto se  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  sono trascurabili rispetto  $C_a$  e  $C_s$ ; in caso contrario si utilizza l'equazione esatta:

$$K_a = \frac{[H^+] \left( C_s + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)}{C_a - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}$$

È necessario valutare quindi l'entità di  $C_a$  e  $C_s$  affinché l'approssimazione sia valida, ovviamente la  $K_a$  ha un effetto determinante sulla  $[H^+]$ . Nell'ipotesi che  $[OH^-] \ll C_a$  e  $[OH^-] \ll C_s$  l'equazione\* diventa:

$$K_a = \frac{[H^+](C_s + [H^+])}{C_a - [H^+]}$$

$$K_a C_a - K_a [H^+] = [H^+](C_s + [H^+])$$

$$K_a C_a - K_a [H^+] = C_s [H^+] + [H^+]^2$$

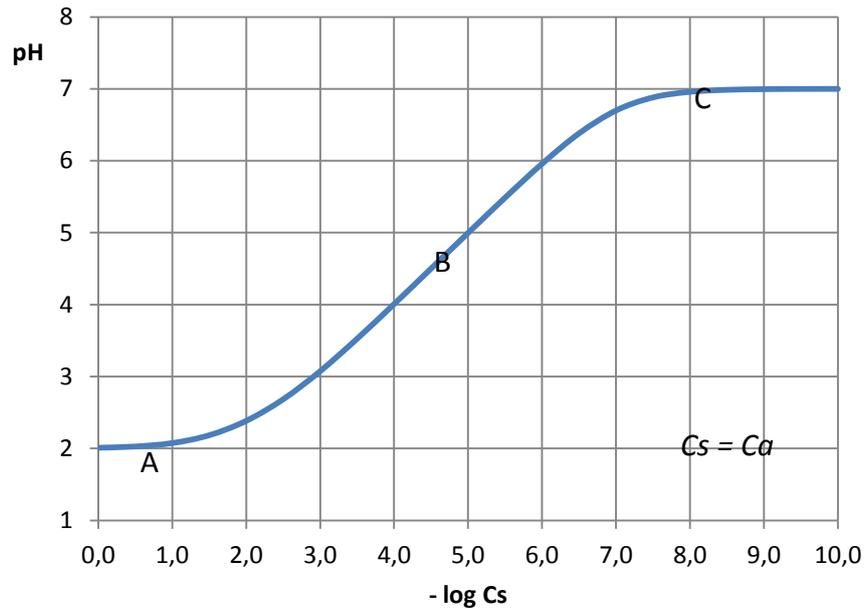
$$K_a C_a - K_a [H^+] - C_s [H^+] - [H^+]^2 = 0$$

si ricava  $C_s$  per un rapporto  $C_a / C_s = \text{costante}$  (es.  $C_a = C_s$ )

$$K_a - \frac{K_a [H^+]}{C_s} - [H^+] - \frac{[H^+]^2}{C_s} = 0$$

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

È quindi possibile costruire un grafico in cui  $-\log C_s$  viene calcolato assumendo diversi valori di  $[H^+]$  (in ordinate  $\rightarrow$  pH; in ascisse  $\rightarrow -\log C_s$ ).



Si nota che il pH non varia per diluizione nel primo tratto, lineare (A), aumenta all'aumentare della diluizione, (B) tratto ripido, raggiungendo asintoticamente il valore massimo pH = 7 (C).

*Ma è più utile calcolare il pH in funzione di Cs e  $K_a$*

Le equazioni utilizzate sono:

**tratto (A)**

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}; \quad \text{ma } C_s = C_a \quad \rightarrow \quad pH = pK_a$$

**tratto (B)**

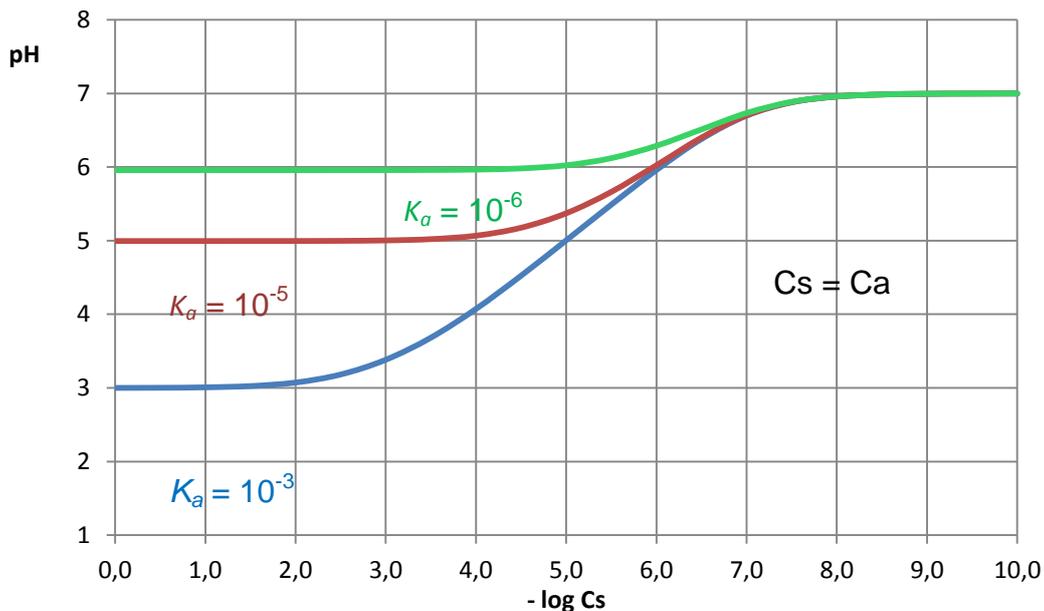
$$\text{dalla } K_a = \frac{[H^+](C_s + [H^+])}{C_a - [H^+]}, \text{ si ricava } [H^+] = \frac{K_a(C_a - [H^+])}{(C_s + [H^+])}, \text{ ma } C_s = C_a; [H^+]^2 + [H^+](K_a + C_s) - K_a C_s = 0;$$

$$\rightarrow [H^+] = \frac{-(K_a + C_s) + \sqrt{(K_a + C_s)^2 + 4K_a C_s}}{2}$$

**tratto (C)**

$$\rightarrow [H^+] = \dots (\text{come in B}) + 10^{-7} \text{ (dall'acqua)}$$

Il valore di  $K_a$ , determinando l'entità della dissociazione e quindi della  $[H^+]$ , influisce notevolmente sulla curva. In particolare, all'aumentare della  $K_a$  (aumentando la  $[H^+]$ ) diminuisce l'intervallo di  $C_s$  in cui è applicabile l'equazione descritta in (A):  $pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$



Più l'acido è debole, più il pH è spostato verso l'alto, si ha una diminuzione della variazione del pH al punto di equivalenza.

Costruzione della curva

- $Ca = Cs; K_a = 1,75 \cdot 10^{-3}$

$$[H^+] = \frac{-(K_a + Cs) + \sqrt{(K_a + Cs)^2 + 4K_a Cs}}{2}$$

1.  $Cs = 10^{-1}; -\log 1 = 0$

$$[H^+] = \frac{-(1,75 \cdot 10^{-3} + 10^{-1}) + \sqrt{(1,75 \cdot 10^{-3} + 10^{-1})^2 + 4 \cdot (1,75 \cdot 10^{-3} + 10^{-1})}}{2}$$

$$[H^+] = \frac{-1,00175 + \sqrt{1,0035 + 0,007}}{2} = 0,001743$$

$$pH = -\log 0,001743 = 2,76$$

2.  $Cs = 1; -\log 0 = 0$  .....(idem)

$$pH = 2,76$$

3.  $Cs = 10^{-2}; -\log 2$

$$[H^+] = \frac{-(1,75 \cdot 10^{-3} + 10^{-2}) + \sqrt{(1,75 \cdot 10^{-3} + 10^{-2})^2 + 4 \cdot (1,75 \cdot 10^{-3} + 10^{-2})}}{2}$$

$$pH = 2,88$$

4.  $Cs = 10^{-6}; -\log 6$  .....pH = 6

- *Effetto aggiunta acidi forti o basi forti*

Una misura del potere tamponante è data dalla quantità di acido forte o base forte richiesta per cambiare il pH della soluzione di una certa quantità: *più grande è l'aggiunta migliore è il tampone.*

Si definisce pertanto il potere tamponante come:  $\beta = \frac{dCs}{dpH}$

*quantità di acido forte o base forte che aggiunta ad 1L di soluzione fa variare il pH di 1 unità*

L'aggiunta di base forte fa aumentare la  $[A^-]$  di  $dCs$  a spese dell'acido

Se si utilizza il *bilancio di carica*  $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]; (Cs = [Na^+])$ :

$$Cs = [A^-] + [OH^-] - [H^+]$$

dalla legge dell'azione di massa:  $[A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]}$ ; dal bilancio di massa:  $[HA] = C_0 - [A^-]$

quindi:  $[A^-] = \frac{K_a C_0 - K_a [A^-]}{[H^+]}$ ,  $[H^+][A^-] + K_a [A^-] = K_a C_0$ ,  $[A^-] = \frac{K_a C_0}{K_a + [H^+]}$

per sostituzione nel bilancio di carica:  $Cs = \frac{K_a C_0}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]$

sostituendo in  $\beta = \frac{dCs}{dpH}$ :  $\beta = \frac{d}{dpH} \left( \frac{K_a C_0}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right)$ ,

ma  $pH = -\log[H^+] = -\frac{1}{2,303} \ln[H^+]$ ;  $dpH = d\left(-\frac{1}{2,303} \ln[H^+]\right) = -\frac{1}{2,303} d(\ln[H^+]) = -\frac{1}{2,303} \cdot \frac{1}{[H^+]} \cdot d[H^+]$

sostituendo in  $\beta^*$ :  $\beta = 2,303 [H^+] \cdot \frac{1}{d[H^+]} d\left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{K_a C_0}{K_a + [H^+]}\right)$

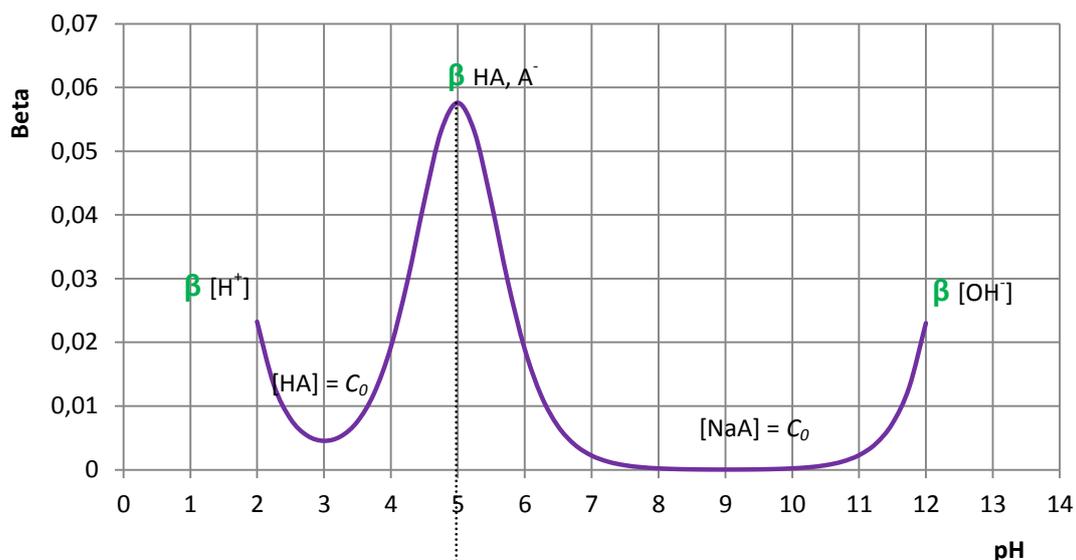
Differenziando rispetto  $[H^+]$ , con  $K_w$ ,  $K_a$  e  $C_0$  costanti:

$$\beta = 2,303 \left( [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_a C_0 [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} \right)$$

$\downarrow$   $\downarrow$   
 effetto tampone di H<sub>2</sub>O effetto tampone di HA e A<sup>-</sup>

L'andamento di  $\beta$  in funzione del pH riportato in grafico è:

$K_a = 10^{-5}$ ;  $C_0 = 10^{-1}$ ,  $K_w = 10^{-14}$



$pK_a$  ( $[HA] = [A^-]$ ); quindi e,  $\beta$  è massimo quando  $[HA] = [A^-]$

Alla stessa conclusione si arriva per via matematica: la funzione  $\beta$  ha un massimo quando la derivata prima si annulla:

$$\frac{d\beta}{dpH} = 0$$

$$\beta = 2,303 \frac{K_a C_0 [H^+]}{(K_a + [H^+])^2}$$

ciò si verifica quando  $[H^+] = K_a$ , cioè  $[HA] = [A^-]$  ed il potere tamponante vale:

$$\beta_{max} = 0,576 \cdot C_0$$

## Scelta del tampone

- indice tampone massimo in corrispondenza od in prossimità del pH desiderato
- specie molecolari o ioniche che formano il tampone non devono reagire con le altre specie
- concentrazione del tampone scelta in modo che il tampone si opponga validamente alle variazioni di pH indotte dalle reazioni (delimitare le variazioni entro  $\pm 0,1$ ;  $0,2$  unità di pH)

tampone	pH del tampone	campo di attività del tampone (valori limite del pH)
CH <sub>3</sub> COOH-CH <sub>3</sub> COONa	≈ 4,75 Ca = Cs	tampone bilaterale pH = 3-9
NH <sub>4</sub> OH-NH <sub>4</sub> Cl	≈ 9,25 Cb = Cs	tampone bilaterale pH = 5-11
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	≈ 7	tampone bilaterale pH = 3-11
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	≈ 9,7	tampone bilaterale pH = 4-11
NaHCO <sub>3</sub>	≈ 8,3	tampone bilaterale pH = 4-11,5
NaHCO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	≈ 10,2 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	tampone bilaterale pH= 8,3-11,5
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	≈ 4,6	tampone bilaterale pH = 2-9
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	≈ 9	tampone bilaterale pH = 4,6-13
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	≈ 7,2	tampone bilaterale pH = 4,6-9
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	≈ 11,5	tampone unilaterale pH = 4-11,5
CH <sub>3</sub> COONa	≈ 9	tampone unilaterale pH = 3-9

## Tamponi fisiologici

Il *pH del sangue* di un individuo sano è pressoché costante, 7,35-7,45 perché il sangue stesso contiene un certo numero di tamponi che lo proteggono dal cambiamento di pH, dovuto alla produzione di metaboliti basici o acidi (in maggior quantità), il principale è la CO<sub>2</sub>

la CO<sub>2</sub> è tamponata nell'organismo da:

▪ emoglobina / ossiemoglobina	62%	} <i>riserva</i> <i>alcalina</i>
▪ H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22%	
▪ proteine plasmatiche	11%	
▪ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5%	

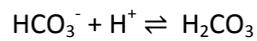
Alcune malattie metaboliche causano un'alterazione nell'equilibrio acido base dell'organismo. Un'importante analisi diagnostica è costituita dal rapporto CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> nel sangue, in questo caso l'equazione di Henderson-Hasselbach diventa:

$$pH = pKa \text{ (dell'ac. carbonico, nel sangue a } 37^{\circ}\text{C} = 6,10) + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

a questa temperatura la concentrazione del bicarbonato e quella della CO<sub>2</sub> sono normalmente:

$$pH = 6 + \log \frac{26 \text{ mmol/L}}{1,3 \text{ mmol/L}} = 7,4$$

Il sistema  $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$  è il più importante tampone del sangue presente nel polmone (sangue alveolare), l'ossigeno inalato nel polmone si combina con l'emoglobina, che così ossigenata ionizza, e trasformandosi rilascia un protone. Questo viene rimosso perché reagisce con il bicarbonato:



Il normale rapporto  $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$  a pH 7,4 è 26 : 1,3, cioè 1 : 20.

Dato però che grandi quantità di  $\text{HCO}_3^-$  sono trasformate in  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , questo rapporto non potrebbe essere mantenuto nel tampone; l'enzima decarbossilasi trasforma  $\text{H}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CO}_2$ , e così il rapporto rimane costante (1 : 20); la  $\text{CO}_2$  che si forma è quella espirata attraverso i polmoni.