

Soluzioni tampone

Negli equilibri di dissociazione in ambiente acquoso posso avere la presenza di diversi acidi e sali e in questo caso la descrizione diventa più complicata.

Un caso di particolare importanza è quello in cui la soluzione acquosa contiene contemporaneamente un acido debole e la sua base coniugata oppure una base debole e il suo acido coniugato.

In questo caso ho una **soluzione tampone**.

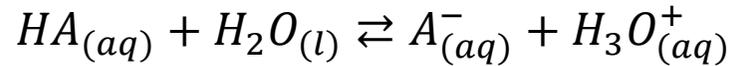
La caratteristica delle soluzioni tampone è che permettono di far variare il pH della soluzioni in maniera limitata a seguito di aggiunte di acidi o basi. Quando aggiungo un acido o una base a una soluzione tampone, il pH varia ma in maniera limitata.

Posso definire due tipi di soluzione tampone:

Tampone acido: è costituito da un acido debole più un suo sale con una base forte. Il sale dell'acido debole contiene quindi la base coniugata dell'acido debole stesso. Es: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$.

Tampone basico: è costituito da una base debole più un suo sale con un acido forte. Il sale della base debole contiene quindi l'acido coniugato della base debole stessa. Es: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$.

Consideriamo una soluzione tampone di un acido debole generico HA. Nella soluzione tampone ho la presenza dell'acido debole e anche della sua base coniugata, A⁻. L'equilibrio di dissociazione è:



La capacità del tampone di resistere alle aggiunte (limitate) di acido e base è dovuta alla presenza contemporanea di acido debole e di base coniugata.

Supponiamo di aggiungere H₃O⁺. L'equilibrio si sposta a sinistra, ma lo spostamento è contrastato dalla presenza, in soluzione, di uno dei reagenti, cioè HA.

Supponiamo di aggiungere OH⁻. L'equilibrio si sposta a sinistra (elimino H₃O⁺), ma lo spostamento è contrastato dalla presenza, in soluzione, di uno dei prodotti, cioè (A⁻).

Nelle soluzioni tampone ho delle compensazioni interne che tendono a ridurre l'effetto dell'aggiunta di acidi forti o deboli.

Supponiamo ora di descrivere una soluzione tampone a partire dall'equilibrio di dissociazione scritto precedentemente. La concentrazione iniziale di acido debole è [HA]₀ mentre quella della base coniugata è [A⁻]₀.

Scriviamo ora la costante di equilibrio

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

Riarrangiando

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

$$-\text{Log}([H_3O^+]_{eq}) = -\text{Log}\left(K_a \cdot \frac{[HA]_{eq}}{[A^-]_{eq}}\right)$$

$$pH = pK_a - \text{Log}\left(\frac{[HA]_{eq}}{[A^-]_{eq}}\right) \quad \Rightarrow \quad pH = pK_a + \text{Log}\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}\right)$$

Considerato che in un tampone abbiamo, già presenti in soluzione, sia HA che A⁻, l'aggiunta di acido o base non cambia moltissimo i loro valori e cambia ancora meno il loro rapporto. Posso quindi concludere che le concentrazioni di acido debole e di base coniugata sono sostanzialmente identiche a quelle iniziali:

$$pH = pK_a + \text{Log}\left(\frac{[A^-]_0}{[HA]_0}\right) \quad \underline{\text{Equazione di Henderson-Hasselbalch}}$$

Nell'equazione di Henderson-Hasselbalch mostra l'effetto compensativo di acido e base coniugata. Se aggiungo acido al tampone, HA aumenterà ma di poco perché A⁻ è una base debole, quindi il loro rapporto varia poco. Inoltre, questo è legato al pH da un logaritmo, quindi le differenze dovute all'acido aggiunto sono livellate. Questa è l'espressione generale per trattare un equilibrio in cui è coinvolto un tampone.

Se nel mio tampone ho un rapporto equimolare di acido debole e base coniugata, allora $[HA]_0 = [A^-]_0$ e

$$pH = pKa$$

Per preparare un tampone possiamo partire dall'acido debole (o dalla base debole) ed aggiungere il sale con la base coniugata (o il sale con l'acido coniugato). Alternativamente, posso partire dall'acido debole e poi aggiungere base forte per formare una quantità adeguata di base coniugata.

A livello biologico, il sistema rappresentato dallo ione bicarbonato (HCO_3^-) è un tampone molto sfruttato.

Caratteristiche di un tampone

Capacità tamponante (o potere tamponante), β : misura della capacità di opporsi a una variazione di pH da parte di una soluzione tampone, all'aggiunta di una certa quantità di acido forte o base forte

$$\beta = \frac{\Delta pH}{\Delta C_{base}} = - \frac{\Delta pH}{\Delta C_{acido}} \quad \Delta pH \text{ è la variazione di pH in un liquido di 1 L all'aggiunta di una certa concentrazione di base (} C_{base} \text{) o acido (} C_{acido} \text{)}$$

Intervallo tamponante

In generale, un tampone è in grado di limitare gli effetti dell'aggiunta di acidi e basi in un intervallo

$$0.1 < \frac{[A^-]}{[HA]} < 10$$

Questo corrisponde ad un intervallo di pH compreso tra

$$pH = pK_a + \text{Log}(0.1) = pK_a - 1 \quad \quad pH = pK_a + \text{Log}(10) = pK_a + 1$$

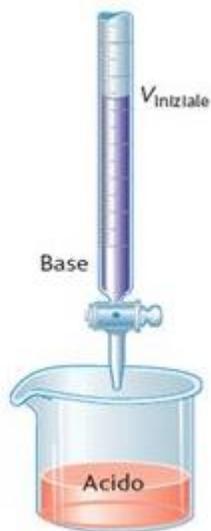
Quindi

$$pH = pK_a \pm 1$$

Titolazioni acido-base

Le titolazioni acido-base sono un metodo analitico utilizzato per determinare la concentrazione ignota di un acido o di una base. Esistono diversi metodi di titolazione per determinare la concentrazione ignota di un analita, noi ci concentreremo sulle titolazioni acido-base.

La sostanza incognita di cui devo determinare la concentrazione lo chiamo **analita**. La determinazione viene effettuata aggiungendo all'analita una soluzione di **titolante**.



Se devo determinare la concentrazione di un acido, allora utilizzo come titolante una base forte. Se devo determinare la concentrazione di una base, allora utilizzo come titolante un acido forte.

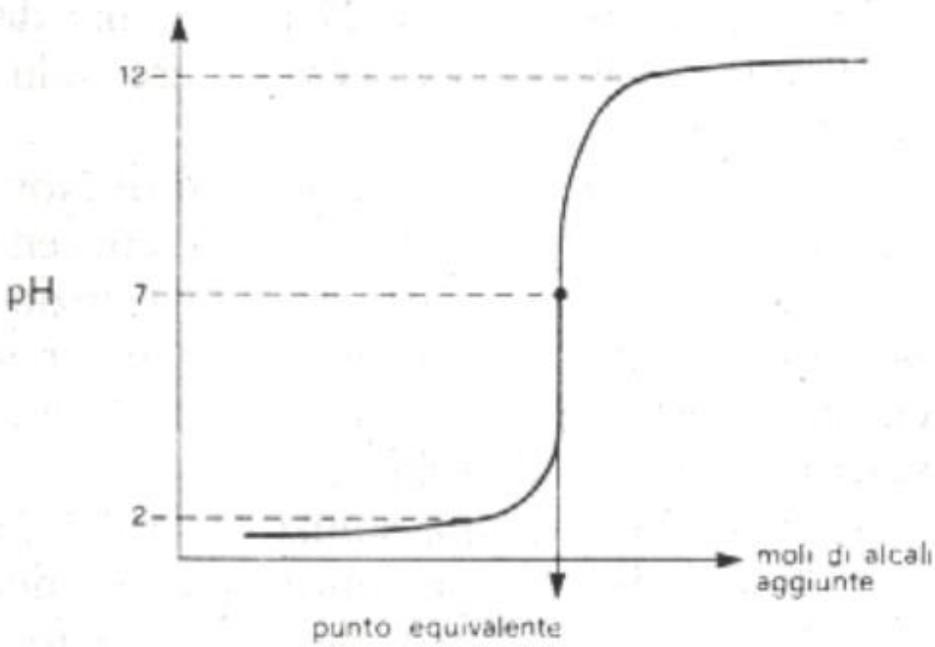
La titolazione mira ad aggiungere un numero di moli di titolante uguale alle moli di analita. Quando questo accade sono al **punto di equivalenza stechiometrico**. Conosco il volume dell'analita di concentrazione incognita, conosco la concentrazione di titolante e misuro il volume di titolante aggiunto, e così determino la concentrazione incognita dell'analita perché al punto di equivalenza:

$$C_x(\text{analita}) \cdot V(\text{analita}) = C(\text{titolante}) \cdot V(\text{titolante})$$

La titolazione acido base si studia riportando su un grafico il pH sull'asse delle Y e il volume di titolante aggiunto sull'asse delle X.

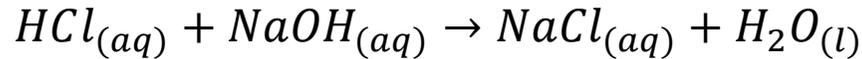
Si ottiene una curva sigmoideale.

Il pH si può misurare direttamente con un pH-metro (basato sull'utilizzo di un elettrodo a vetro) oppure se ne possono valutare le variazioni con degli indicatori che cambiano colore a seconda del pH della soluzione.

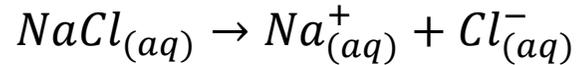


Titolazione di un acido forte

Consideriamo come acido forte l'HCl. Come titolante utilizziamo una base forte, ad esempio NaOH. La titolazione raggiunge il punto di equivalenza quando ho aggiunto tante moli di base quante sono quelle di acido. La reazione complessiva è la seguente:

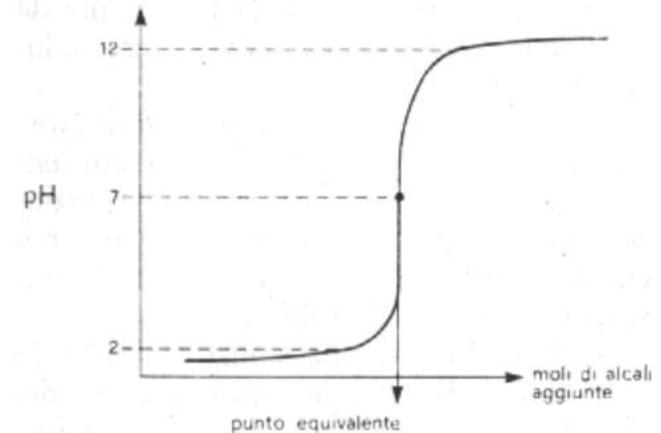


La reazione è completamente spostata a destra perché abbiamo un acido e base forte. Per determinare il pH al punto di equivalenza dobbiamo vedere l'effetto derivante dalla dissociazione del sale:



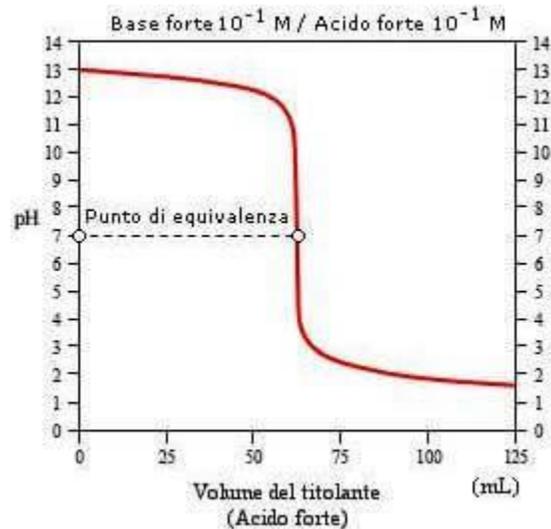
Lo ione Na⁺ è l'acido coniugato della base fortissima NaOH, quindi è estremamente debole e non ha effetto sul pH. Lo ione Cl⁻ è la base coniugata dell'acido fortissimo HCl, quindi è una base estremamente debole e non modifica il pH della soluzione.

All'inizio, il pH è acido perché l'analita è un acido. Il pH al punto di equivalenza sarà quindi 7. La titolazione di un acido forte con una base forte porta ad un pH neutro al punto di equivalenza.



Titolazione di una base forte

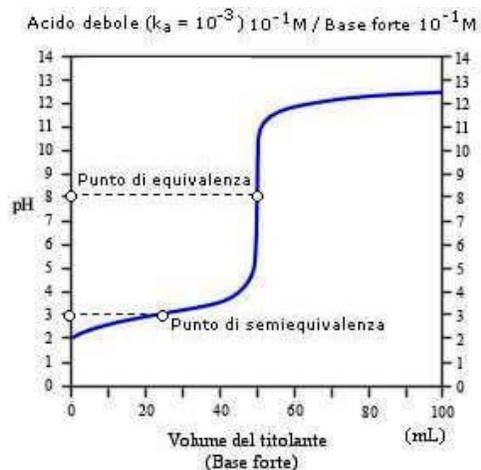
In questo caso l'analita è una base forte e utilizzo, come titolante, un acido forte, ad esempio HCl. La curva di titolazione parte da valori basici del pH e scende a seguito delle aggiunte di acido forte. Valgono le stesse considerazioni fatte per la titolazione dell'acido forte. Anche in questo caso, il pH al punto di equivalenza è neutro (7).



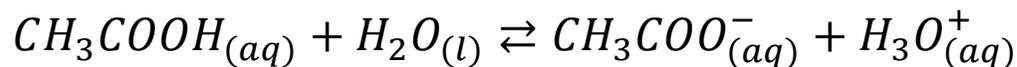
Titolazione di un acido debole con una base forte

Consideriamo la titolazione di un acido debole come CH_3COOH con una base forte come NaOH . La curva di titolazione partirà da valori acidi e avrà il seguente profilo.

Il pH iniziale sarà acido perché l'analita è un acido debole



Il pH iniziale è determinato dalla dissociazione acida dell'acido debole



i C_0

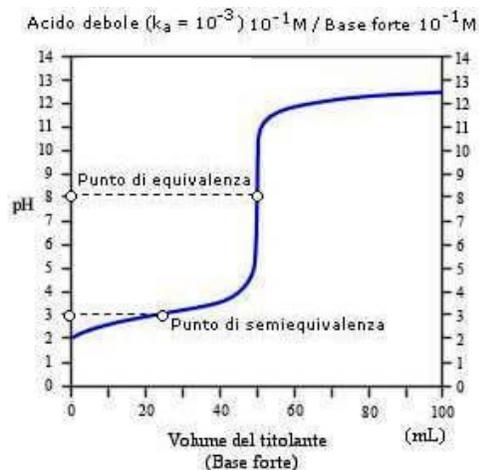
f $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}$ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$$

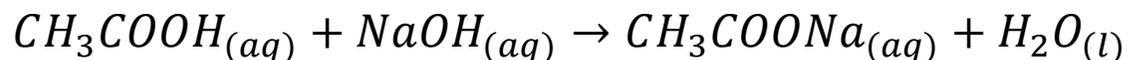
Titolazione di un acido debole con una base forte

Consideriamo la titolazione di un acido debole come CH_3COOH con una base forte come NaOH . La curva di titolazione partirà da valori acidi e avrà il seguente profilo.

Il pH iniziale sarà acido perché l'analita è un acido debole



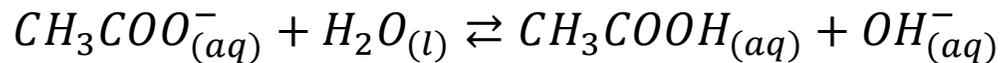
Determiniamo il valore del pH al punto di equivalenza stechiometrico. Quando ho aggiunto tante moli di base quante sono quelle di acido debole, ho formato il sale dell'acido debole.



L'equilibrio è tutto spostato a destra perché si utilizza una base forte per la titolazione. All'equivalenza stechiometrica, l'unica specie presente in soluzione è il sale CH_3COONa perché acido e base hanno reagito stechiometricamente. Per determinare il pH devo vedere la dissociazione del sale



La dissociazione del sale è completa. Ora devo vedere il contributo degli ioni al pH. Lo ione Na^+ non contribuisce a far modificare il pH. Lo ione acetato invece è la base coniugata dell'acido debole acido acetico, quindi è una base debole e non debolissima. In acqua, lo ione acetato darà origine al seguente equilibrio acido-base:



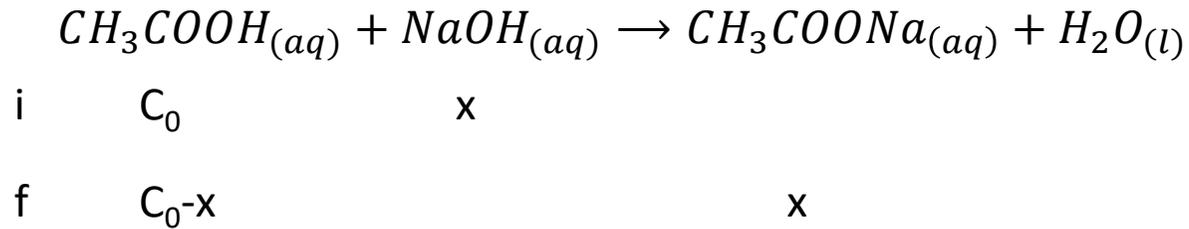
Quindi al punto di equivalenza stechiometrico, dal momento che la dissociazione porta alla produzione di OH^- , il pH sarà basico.

Al punto di equivalenza stechiometrico, **il pH di una soluzione di un acido debole è basico.**

La curva di titolazione presenta un'altra particolarità. Per le primissime aggiunte di base forte il pH cambia di abbastanza, ma subito dopo la curva di cambiamento rallenta sensibilmente, cambia ancora ma in maniera più limitata.

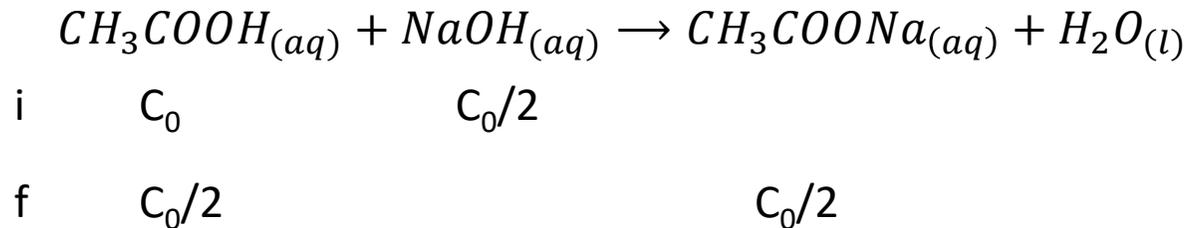
Questo fenomeno è dovuto al fatto che quando si è titolata una certa quantità di acido debole, in soluzione si è formata una certa quantità della sua base coniugata. Se il rapporto di concentrazioni tra queste due specie ricade nell'intervallo tamponante, allora ho la formazione di un **tampone acido**.

La reazione è la seguente



Otengo una soluzione tampone se $0.1 < \frac{x}{C_0 - x} < 10$

Consideriamo ora il punto a metà della titolazione, cioè il **punto di semiequivalenza**. In questo caso, ho aggiunto metà delle moli di base rispetto alle moli di acido debole. La reazione in questo punto è la seguente:



Consideriamo l'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{\textit{base coniugata}}{\textit{acido debole}} \right)$$

Che diventa

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} \right)$$

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{C_0/2}{C_0/2} \right)$$

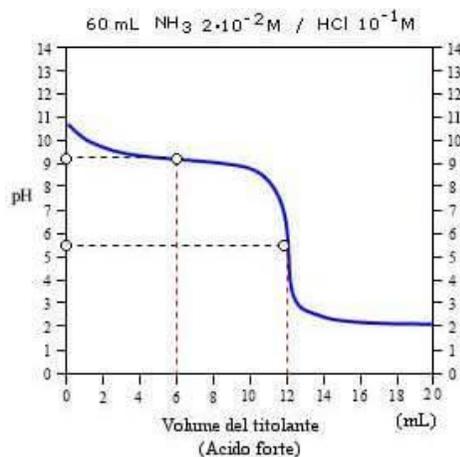
$$pH = pK_a$$

Al punto di semiequivalenza stechiometrica il pH è uguale al pK_a dell'acido debole.

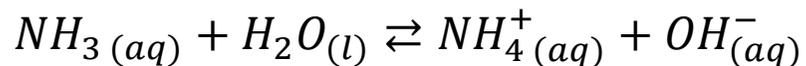
Titolazione di una base debole con un acido forte

Consideriamo la titolazione di una base debole come NH_3 con un acido forte come HCl . La curva di titolazione partirà da valori acidi e avrà il seguente profilo.

Il pH iniziale sarà basico perché l'analita è una base debole



Il pH iniziale è determinato dalla dissociazione basica della base debole



i C_0

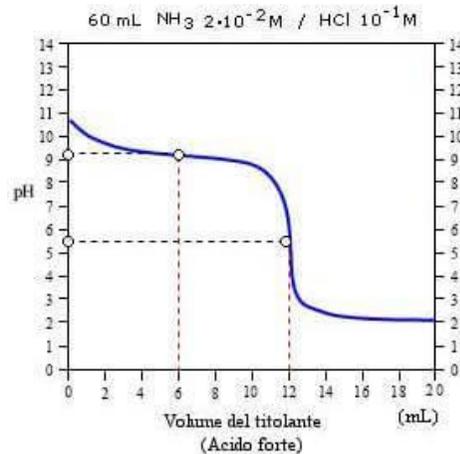
f $[\text{NH}_3]_{eq}$ $[\text{NH}_4^+]_{eq}$ $[\text{OH}^-]_{eq}$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_{eq} \cdot [\text{OH}^-]_{eq}}{[\text{NH}_3]_{eq}}$$

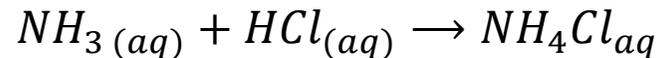
Titolazione di una base debole con un acido forte

Consideriamo la titolazione di una base debole come NH_3 con un acido forte come HCl . La curva di titolazione partirà da valori acidi e avrà il seguente profilo.

Il pH iniziale sarà basico perché l'analita è una base debole



Determiniamo il valore del pH al punto di equivalenza stechiometrico. Quando ho aggiunto tante moli di acido quante sono quelle di base debole, ho formato il sale della base debole.

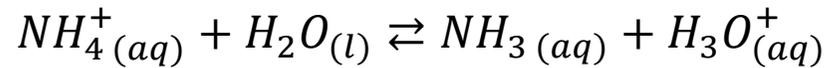


L'equilibrio è tutto spostato a destra perché si utilizza un acido forte per la titolazione.

All'equivalenza stechiometrica, l'unica specie presente in soluzione è il sale NH_4Cl perché acido e base hanno reagito stechiometricamente. Per determinare il pH devo vedere la dissociazione del sale



La dissociazione del sale è completa. Ora devo vedere il contributo degli ioni al pH. Lo ione Cl^- non contribuisce a far modificare il pH. Lo ione ammonio invece è l'acido coniugato della base debole ammoniacale, quindi è un acido debole e non debolissimo. In acqua, lo ione ammonio darà origine al seguente equilibrio acido-base:



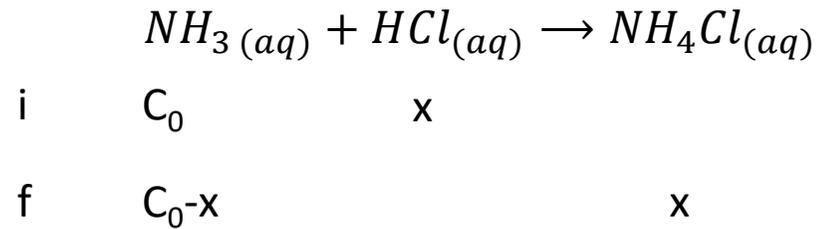
Quindi al punto di equivalenza stechiometrico, dal momento che la dissociazione porta alla produzione di H_3O^+ , il pH sarà acido.

Al punto di equivalenza stechiometrico, **il pH di una soluzione di una base debole è acido.**

La curva di titolazione presenta un'altra particolarità. Per le primissime aggiunte di acido forte il pH cambia di abbastanza, ma subito dopo la curva di cambiamento rallenta sensibilmente, cambia ancora ma in maniera più limitata.

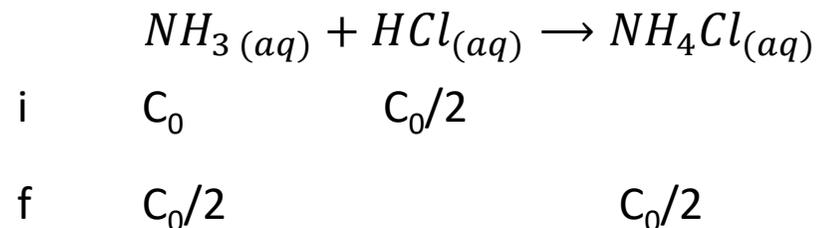
Questo fenomeno è dovuto al fatto che quando si è titolata una certa quantità di base debole, in soluzione si è formata una certa quantità del suo acido coniugato. Se il rapporto di concentrazioni tra queste due specie ricade nell'intervallo tamponante, allora ho la formazione di un **tampone basico**.

La reazione è la seguente



Otengo una soluzione tampone se $0.1 < \frac{C_0 - x}{x} < 10$

Consideriamo ora il punto a metà della titolazione, cioè il **punto di semiequivalenza**. In questo caso, ho aggiunto metà delle moli di acido rispetto alle moli di base debole. La reazione in questo punto è la seguente:



Consideriamo l'equazione di Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{\text{base coniugata}}{\text{acido debole}} \right)$$

Che diventa

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} \right)$$

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{C_0/2}{C_0/2} \right)$$

$$pH = pK_a$$

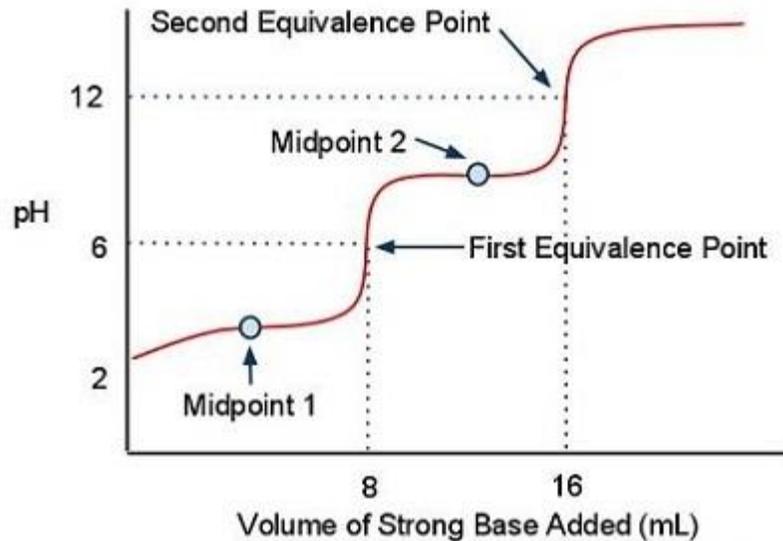
Al punto di semiequivalenza stechiometrica il pH è uguale al pK_a dell'acido debole, cioè dell'acido coniugato della base debole, in questo caso NH_4^+ .

Se voglio conoscere il pK_b della base debole devo fare una operazione ulteriore

$$pK_b = 14 - pK_a$$

Titolazione di un acido poliprotico

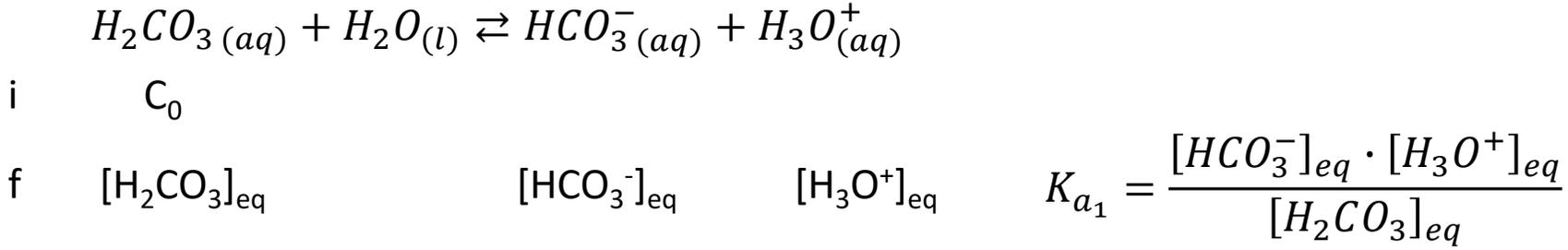
Consideriamo un acido diprotico come l'acido carbonico, H_2CO_3 . Eseguiamone la titolazione utilizzando una base forte come NaOH . La curva che ottengo è la seguente



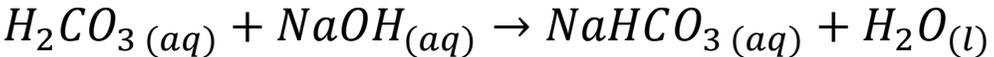
Posso notare che:

- 1) Il pH iniziale è acido dal momento che l'analita è un acido debole.
- 2) Ci sono due punti di equivalenza stechiometrica. Questo perché l'acido carbonico ha due protoni che sono titolabili, quindi per titolare entrambi i protoni acidi dovrà usare il doppio delle moli di base

Il pH iniziale della soluzione si determina dalla prima dissociazione acida dell'acido debole

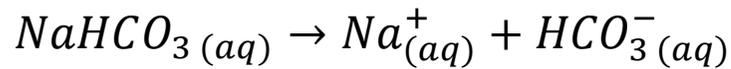


Al primo punto di equivalenza, ho aggiunto tante moli di base forte quante solo le moli di acido debole. Quindi ho titolato completamente il primo dei due protoni dell'acido carbonico. La reazione è la seguente:

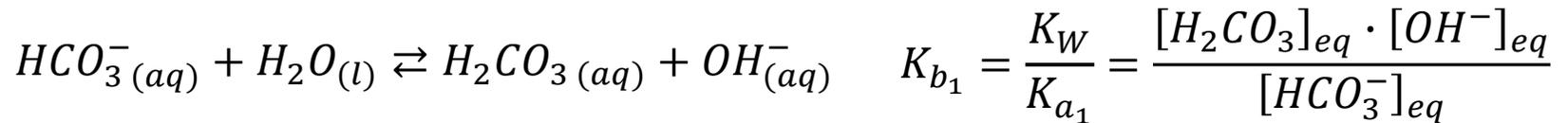
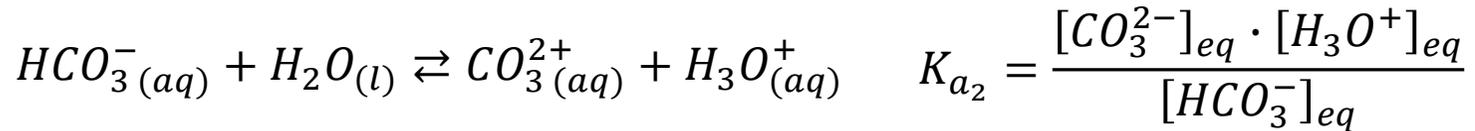


La reazione è completamente spostata a destra dal momento che si utilizza una base forte. Al I punto di equivalenza stechiometrica, abbiamo aggiunto tante moli di base quante sono le moli di acido, quindi l'unica specie presente in soluzione è NaHCO3.

Per valutare l'effetto sul pH della soluzione, devo considerare la dissociazione del sale (binario) e vedere l'effetto degli ioni che si ottengono.



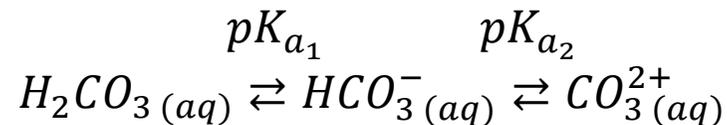
Lo ione Na^+ non contribuisce alla variazione del pH della soluzione. Lo ione bicarbonato, invece, può comportarsi sia da acido che da base:



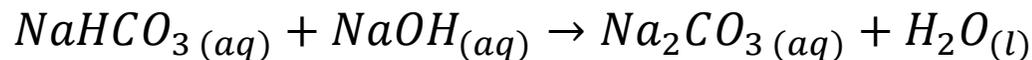
Lo ione bicarbonato è quindi una specie a carattere anfiprotico. Il pH del punto di equivalenza stechiometrica sarà:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{a_1} + pK_{a_2})$$

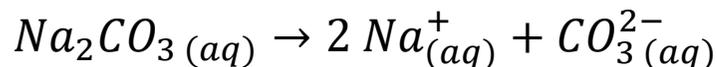
Dove pK_{a_1} è relativo all'equilibrio che dall'acido porta alla specie anfiprotica mentre pK_{a_2} è relativa all'equilibrio che dalla specie anfiprotica porta alla dissociazione di un ulteriore protone



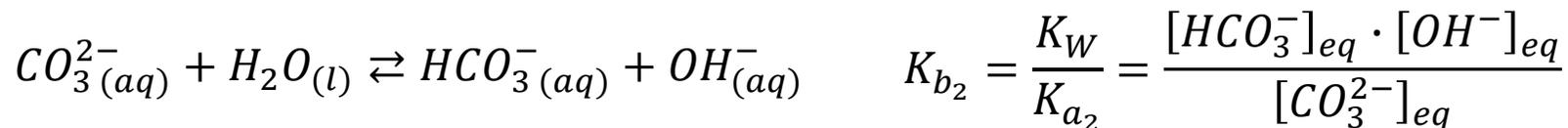
Al secondo punto di equivalenza stechiometrica, ho aggiunto un ulteriore numero di moli di base pari alle moli di acido iniziale. La reazione che avviene è la seguente:



Al secondo punto di equivalenza, l'unica specie presente è il sale Na_2CO_3 (carbonato di sodio). Il pH della soluzione viene determinato dall'effetto degli ioni che si ottengono dopo dissociazione (completa) del sale:



Lo ione Na^+ non contribuisce a far variare il pH. Lo ione CO_3^{2-} è la base coniugata della specie anfiprotica HCO_3^- , quindi si comporta da base. Il pH è determinato dalla dissociazione acido-base dello ione carbonato in acqua:



Il pH al secondo punto di equivalenza è quindi basico.

La curva di titolazione dell'acido carbonico presenta inoltre due zone tampone.

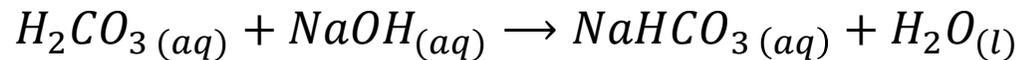
La prima si realizza dalla copresenza di H_2CO_3 (acido debole) e HCO_3^- (base coniugata) in un rapporto approssimativo di:

$$0.1 < \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} < 10$$

La seconda zona tampone si realizza, oltre in primo punto di equivalenza, per la copresenza di HCO_3^- (acido debole) e CO_3^{2-} (base coniugata) in un rapporto approssimativo di:

$$0.1 < \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} < 10$$

Al primo punto di semiequivalenza, ho aggiunto metà delle moli di base forte rispetto alle moli di acido carbonico (diprotico). Le reazioni che avvengono in soluzione è la seguente:



Acido debole e base coniugata sono in concentrazioni uguali. Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbalch

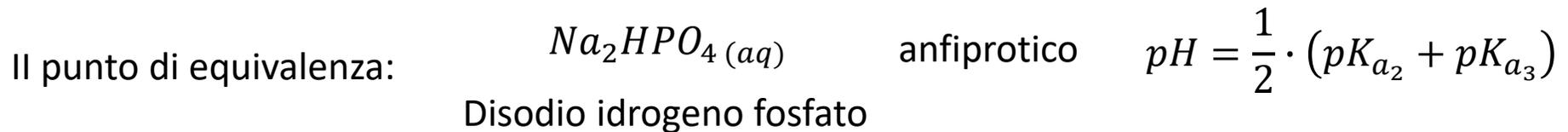
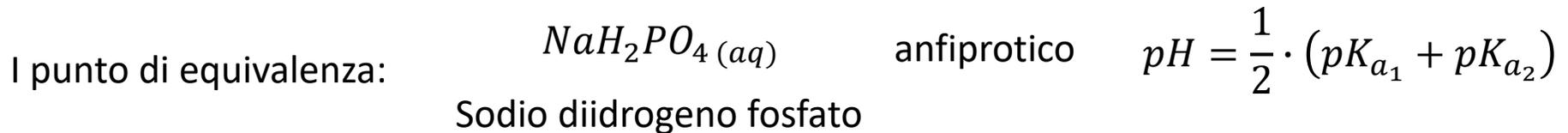
Applichiamo la legge di Henderson-Hasselbach al secondo punto di semiequivalenza:

$$pH = pK_{a_2} + \text{Log} \left(\frac{[Na_2CO_3]}{[NaHCO_3]} \right) = pK_{a_2} + \text{Log} \left(\frac{0.5 C_0}{0.5 C_0} \right)$$

$$pH = pK_{a_2}$$

Al secondo punto di semiequivalenza, il pH è uguale al logaritmo in base 10 cambiato di segno della seconda costante di dissociazione.

Se considero l'acido fosforico, avrò tre punti di equivalenza e le specie presenti saranno le seguenti



Se considero la titolazione dell'acido fosforico, ho la formazione di 3 zone tampone:

I zona tampone H_3PO_4/NaH_2PO_4

II zona tampone NaH_2PO_4/Na_2HPO_4

III zona tampone Na_2HPO_4/Na_3PO_4

Consideriamo i punti di semiequivalenza

I punto di semiequivalenza $pH = pK_{a_1}$

II punto di semiequivalenza $pH = pK_{a_2}$

III punto di semiequivalenza $pH = pK_{a_3}$

Con un approccio simile posso trattare la titolazione di una base poliprotica (Na_2CO_3 ; Na_3PO_4)