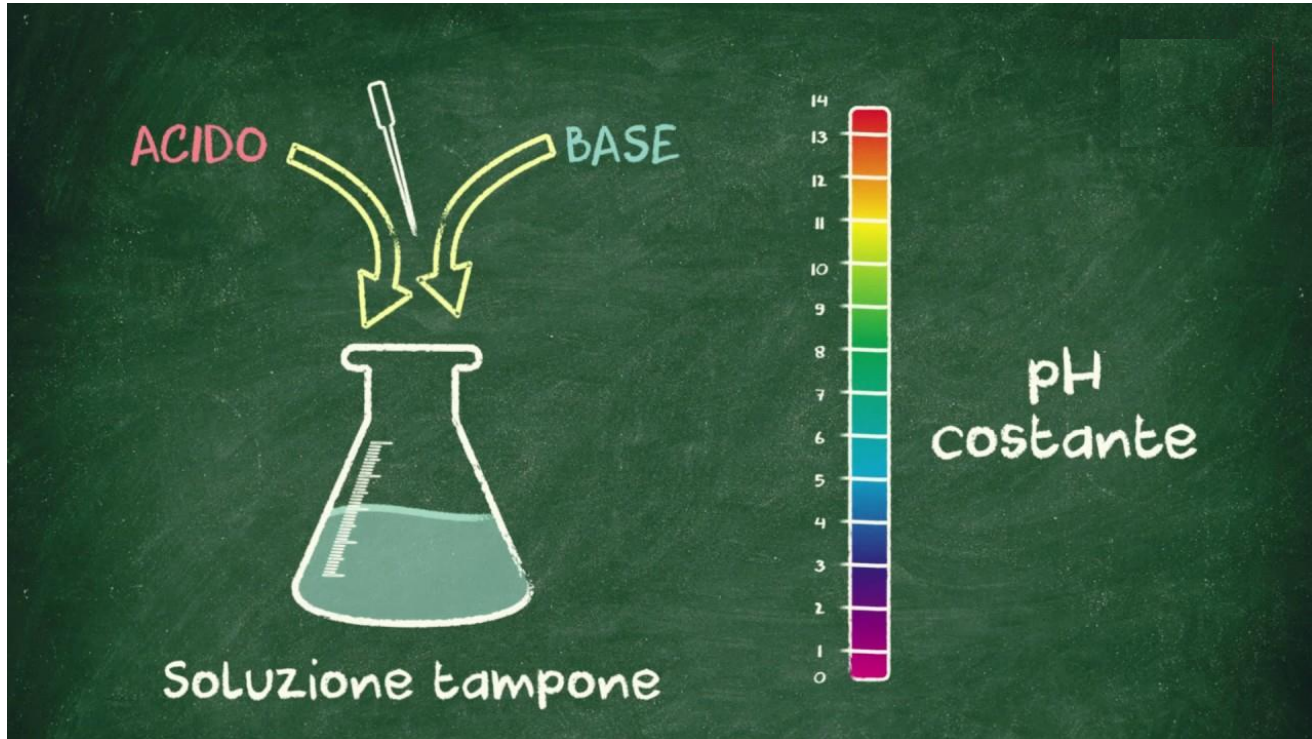


Lezione 15a. Soluzioni Tampone



- *Soluzioni tampone*
- *Capacità tamponante*
- *Calcolo del pH di una soluzione tampone*

Soluzioni Tampone

Soluzioni composte da un acido debole in presenza di un suo sale o da una base debole in presenza di un suo sale, in concentrazioni paragonabili

Hanno la caratteristica che piccole aggiunte di un acido forte o di una base forte non fanno variare il pH

Questa caratteristica dipende dal pK_a dell'acido debole o dal pK_b della base debole e dalla concentrazione totale di acido debole più il suo sale o dalla base debole più il suo sale

Tampone: Acido Debole in Presenza del suo Sale

Calcolare pH di una soluzione 0.010 M di AcOH in presenza di NaOAc

- a) NaOAc 0 M
- b) NaOAc 0.0050 M
- c) NaOAc 0.010 M



$$K_a = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$
$$pK_a = 4.74$$

	Condizioni iniziali	Condizioni all'equilibrio
$[\text{AcOH}]$	0.010	0.010 - x
$[\text{AcO}^-]$	m = 0, 0.0050, 0.010	m + x
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	x

Tampone: Acido Debole in Presenza del suo Sale

Calcolare pH di una soluzione 0.010 M di AcOH in presenza di NaOAc

a) $m = 0 \text{ M};$ $1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{x^2}{0.010 - x} \approx \frac{x^2}{0.010}$ $1.76 \cdot 10^{-7} \text{ M}^2 = x^2$
 $x = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
pH = 3.38

b) $m = 0.0050 \text{ M};$ $1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{x(0.0050 + \cancel{x})}{0.010 - \cancel{x}}$ $x = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
pH = 4.45

c) $m = 0.010 \text{ M};$ $1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{x(\cancel{0.010} + \cancel{x})}{\cancel{0.010} - \cancel{x}}$ $x = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
pH = 4.75

pH = pK_a

Effetto dello «ione a comune»



*L'AcOH è un acido debole,
quindi è poco dissociato in soluzione*

$$K_a = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{AcOH}]_i = [\text{AcOH}]_{eq}$$



*L'AcO⁻ è poco idrolizzato,
quindi si può trascurare l'AcOH prodotto*

$$K_i = 5.40 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{AcO}^-]_i = [\text{AcO}^-]_{eq}$$

Effetto dello «ione a comune»

$$[H_3O^+] = \frac{[AcOH] \cdot K_a}{[AcO^-]} = 1.76 \cdot 10^{-5} M$$

[H₃O⁺] è minore di quella che si avrebbe in una soluzione di AcOH senza AcO⁻:

Es., soluzione 0.010 M di AcOH: [H₃O⁺] = 4.2 · 10⁻⁴ M

Ciò è in accordo con il Principio di Le Chatelier

Verifica della capacità tamponante di 1 L di una soluzione di AcOH/AcO⁻ ([AcOH] = 0.7 M; [AcO⁻] = 0.6 M) in seguito all'aggiunta di 1 mL di una soluzione 1 M di HCl

a) 1 mL di HCl 1 M in 1 L di acqua pura (pH_i = 7):

$$[HCl] = [H_3O^+] = 0.001 \text{ M, da cui } pH_{eq} = 3$$

1 mL di HCl 1 M in 1 L di acqua pura fa variare il pH da 7 a 3

b) soluzione di AcOH/AcO⁻ ([AcOH] = 0.7 M; [AcO⁻] = 0.6 M), calcolo del pH_i:

$$[H_3O^+] = \frac{[AcOH]}{[AcO^-]} K_a = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \times \frac{0.7}{0.6} = 2.05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$pH = 4.67$$

Verifica della capacità tamponante di 1 L di una soluzione di AcOH/AcO⁻ ([AcOH] = 0.7 M; [AcO⁻] = 0.6 M) in seguito all'aggiunta di 1 mL di una soluzione 1 M di HCl

a) Variazione del pH in seguito all'aggiunta di 1 mL di HCl 1 M in 1 L di soluzione tampone (pH_i = 4.67):



$$K = 1/K_a = (1/ 1.76 \cdot 10^{-5}) \text{ M} = 5.68 \cdot 10^4 \text{ M}$$

Quindi tutto AcO⁻ reagisce per dare AcOH.

Quanto AcO⁻ viene convertito? Dipende dalla $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0.001 \text{ M}$

$$[\text{AcO}^-] = (0.6 - 0.001) \text{ M} = 0.599 \text{ M}$$

$$[\text{AcOH}] = (0.7 + 0.001) \text{ M} = 0.701 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{AcO}^-]/[\text{AcOH}] = 4.74 + \log(0.599/0.701) = \mathbf{4.67}$$

Soluzioni Tampone

*Lo ione acetato **assorbe protoni** quando viene aggiunto un acido forte, in tal modo il rapporto $[AcO^-]/[AcOH]$ è approssimativamente costante*

*L'acido acetico agisce da **donatore di protoni** quando si aggiunge una base forte, mantenendo il rapporto $[AcOH]/[AcO^-]$ approssimativamente costante*

Potere Tamponante

*Il **potere tamponante** (o **capacità tamponante**) è una misura della capacità da parte di una soluzione tampone di opporsi a una variazione di pH, in seguito all'aggiunta di una certa quantità di **acido forte** o **base forte***

*La variazione di pH dipenderà quindi sia dall'**entità** dell'aggiunta (in genere il potere tamponante viene spiegato per piccole aggiunte), sia dalla **composizione della soluzione** in questione*



$$K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$$

$$[H_3O^+] = K_a [HA]/[A^-]$$

$$pH = pK_a - \log [HA]/[A^-]$$

*Equazione di
Henderson-Hasselbach*

$$pH = pK_a + \log [A^-]/[HA] \text{ se } [A^-] = [HA], \text{ allora } pH = pK_a$$

Capacità Tamponante

In genere la capacità tamponante è massima quando le concentrazioni di acido e base coniugata sono alte e circa uguali tra loro



$$pH = pK_a + \log [A^-]/[HA]$$

$$\text{se } [A^-]/[HA] = 0.10 \rightarrow \mathbf{pH = pK_a - 1}$$

$$\text{se } [A^-]/[HA] = 10 \rightarrow \mathbf{pH = pK_a + 1}$$

**± 1 unità di pH intorno al pK:
intervallo in cui si esplica la massima capacità tamponante**

Scelta di un Tampone

Selezionare l'acido debole o base debole con pK vicino al pH desiderato

TABLE 11.1 Typical Buffer Systems

Composition	pK _a
Acid buffers	
CH ₃ COOH/CH ₃ CO ₂ ⁻	4.75
HNO ₂ /NO ₂ ⁻	3.37
HClO ₂ /ClO ₂ ⁻	2.00
Base buffers	
NH ₄ ⁺ /NH ₃	9.25
(CH ₃) ₃ NH ⁺ /(CH ₃) ₃ N	9.81
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	7.21

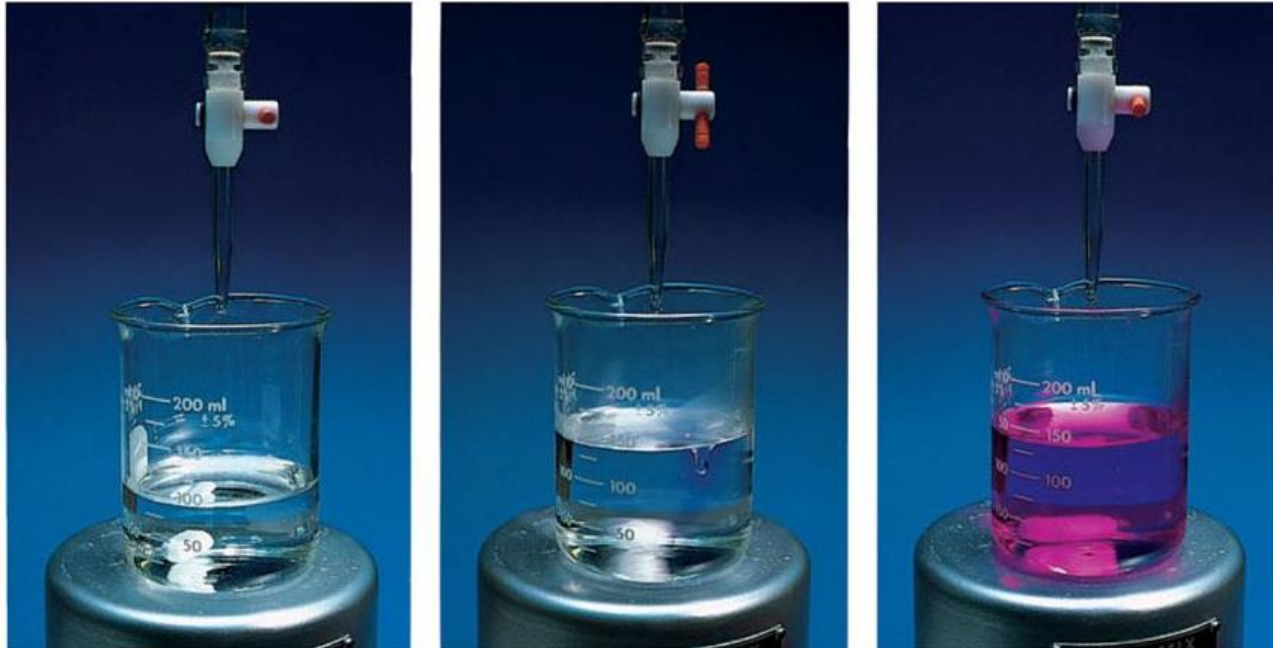
Calcolare il rapporto [A⁻]/[HA] per ottenere il pH desiderato

Preparazione di una Soluzione Tampone

Riassumendo...

*Calcolo delle variazioni di pH di una soluzione tampone
dopo l'aggiunta di un acido o una base*

Lezione 15b. Titolazioni Acido-Base

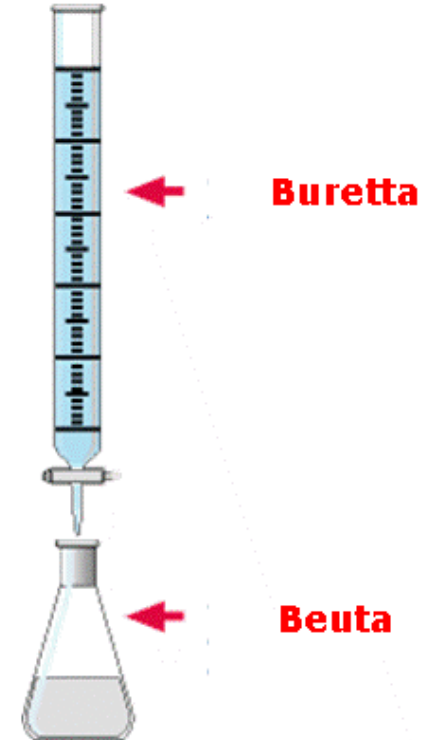


- *Definizione di titolazioni acido-base*
- *Indicatori acido-base*
- *Curve di titolazione*

Titolazione Acido-Base

Una titolazione consiste nella lenta aggiunta di volumi, accuratamente misurati, di una soluzione a concentrazione nota ad una seconda soluzione di concentrazione incognita

La titolazione è completata quando il soluto a concentrazione incognita è stato interamente trasformato nei prodotti di reazione. Il completamento della titolazione è segnalato da una variazione apprezzabile di qualche proprietà chimica o fisica, come il colore della miscela che sta reagendo, o il colore di una sostanza ausiliaria (indicatore), che è stata aggiunta alla soluzione da titolare



La buretta contiene la soluzione a concentrazione nota; la beuta contiene la soluzione a concentrazione incognita ed un indicatore

Titolazione: Le Definizioni

In una titolazione si definiscono

- **Titolante** la soluzione a concentrazione nota
- **Titolando** la soluzione a concentrazione incognita

Considerando una generica reazione tra A e B per dare il prodotto AB



*Si definisce **punto equivalente** il punto al quale una quantità esattamente stechiometrica di **titolante** è stata aggiunta al **titolando***

Indicando con n il numero di moli, al punto equivalente si verifica

$$n_a = n_b$$

Esprimendo la concentrazione delle soluzioni in molarità, al p.eq. vale la relazione:

$$V_0 C_0 = C_T V_{eq}$$

V_0 volume del titolando; C_0 concentrazione del titolando

V_{eq} volume equivalente ; C_T concentrazione del titolante

Titolazioni Acido-Base

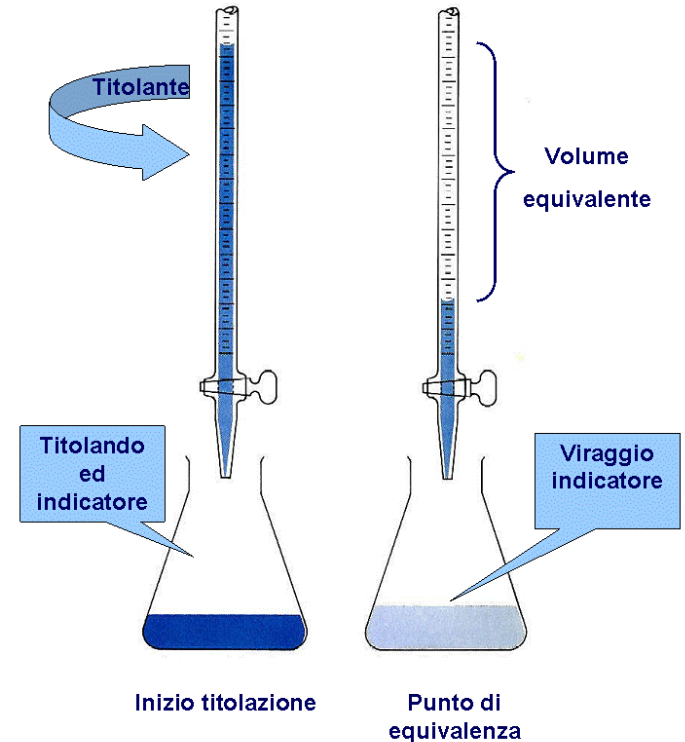
Una titolazione **acido-base** consiste nel seguire le variazioni di pH causate dall'aggiunta di volumi crescenti V_t di titolante al titolando. In questo caso:

Titolante: è una soluzione di un acido o una base forte

Titolando: è una soluzione di una base o di un acido (forte o debole)

La variazione di pH può essere seguita utilizzando un **indicatore**

Gli indicatori sono sostanze ausiliarie che aggiunte in quantità trascurabili rispetto ai reagenti esibiscono marcate variazioni di colore in corrispondenza del punto equivalente



In una titolazione il raggiungimento del punto eq. può essere visualizzato dalla variazione di colore dell'indicatore

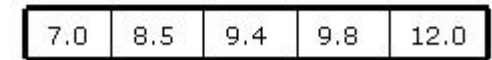
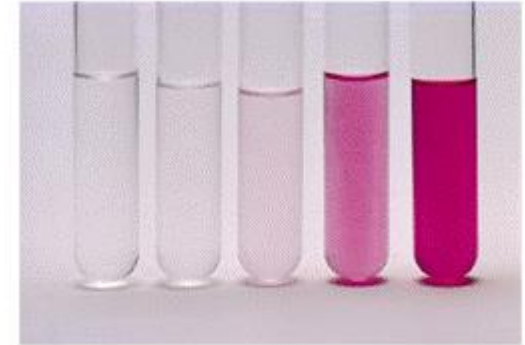
Indicatori Acido-Base

- *Molecole di coloranti che hanno la proprietà di cambiare colore al variare del pH*
- *Sono generalmente acido o basi deboli, le cui forme acido o base coniugate hanno differenti colori*



*Il colore di HIn (forma **indissociata**) è differente dal colore di In⁻ (forma **dissociata**)*

Gli indicatori rappresentano il metodo più semplice per valutare il pH di una soluzione



pH \longrightarrow

*Variazione di colore
dell'indicatore fenolftaleina in
funzione del pH della soluzione*

Indicatori Acido-Base

Intensità di Colore dell'Indicatore

Per un indicatore, l'intensità del colore osservato è **proporzionale alla concentrazione delle specie in soluzione**

La distinzione tra i due colori è possibile solo se una delle due specie è in concentrazione **10 volte superiore all'altra**



$$K_a = K_{In} = ([\text{In}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{HIn}]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{In} + \log ([\text{In}^-] / [\text{HIn}])$$

Se $\text{pH} > \text{p}K_{In}$ allora $[\text{In}^-] > [\text{HIn}]$ quindi prevale colore (B)

Se $\text{pH} \cong \text{p}K_{In}$ allora $[\text{In}^-] \cong [\text{HIn}]$ quindi prevale colore intermedio

Se $\text{pH} < \text{p}K_{In}$ allora $[\text{In}^-] < [\text{HIn}]$ quindi prevale colore (A)

Indicatori e Intervallo di Viraggio

In base alla relazione

$$\text{pH} = \text{pK}_{in} + \log \left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right)$$

Se $[\text{In}^-] / [\text{HIn}] = 10$
allora $\text{pH} = \text{pK}_{in} + \log 10$

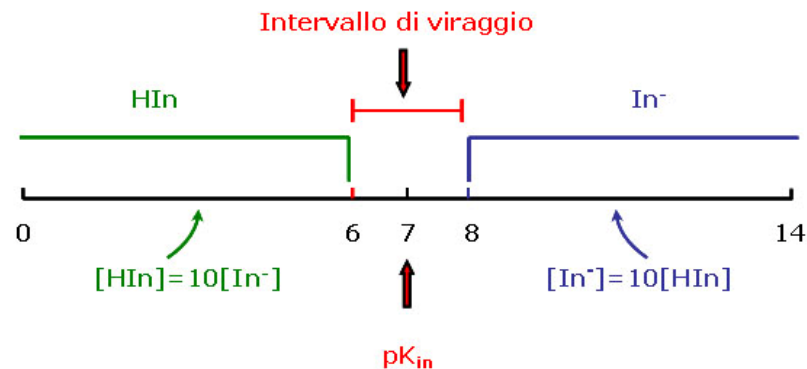
$$\text{pH} = \text{pK}_{in} + 1$$

prevale colore (B)

Se $[\text{In}^-] / [\text{HIn}] = 0.1$
allora $\text{pH} = \text{pK}_{in} + \log 0.1$

$$\text{pH} = \text{pK}_{in} - 1$$

prevale colore (A)



Tipicamente l'intervallo di viraggio è di due unità di pH intorno al pK_{in}

$$\text{pH} = \text{pK}_{in} \pm 1$$

Indicatori e Intervallo di Viraggio



$$K = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$[HIn] \cong 10 [In^-]$$

$$K = \frac{[H_3O^+][In^-]}{10[In^-]}$$

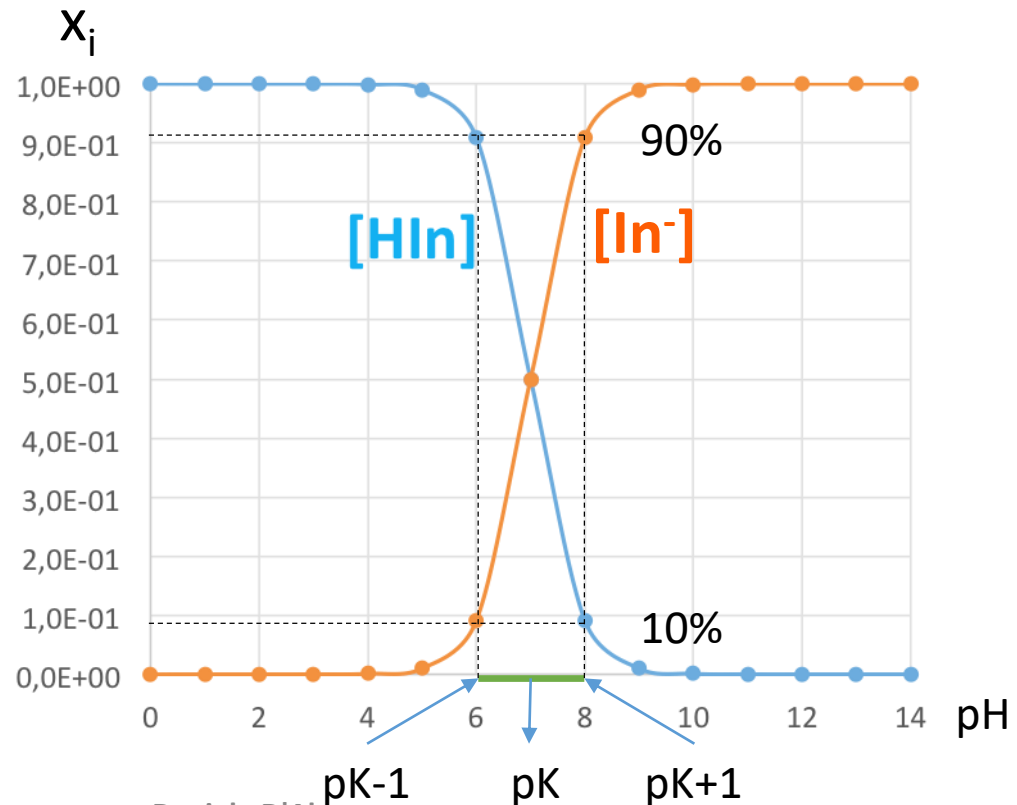
$$[H_3O^+] = 10 K$$

$$\log [H_3O^+] = \log 10 + \log K$$

$$pH = -1 + pK$$

$$[In^-] = 10[HIn]$$

$$pH = 1 + pK$$



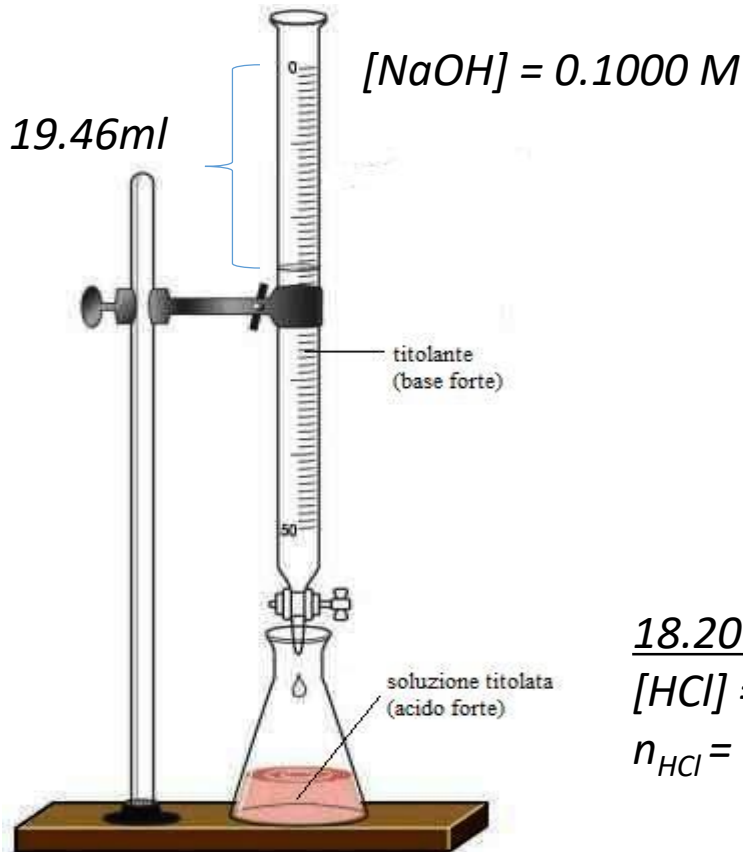
Titolazione Acido Forte - Base Forte



$$n_{\text{NaOH}} = (0.1000 \cdot 19.46 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}$$

Al punto di equivalenza

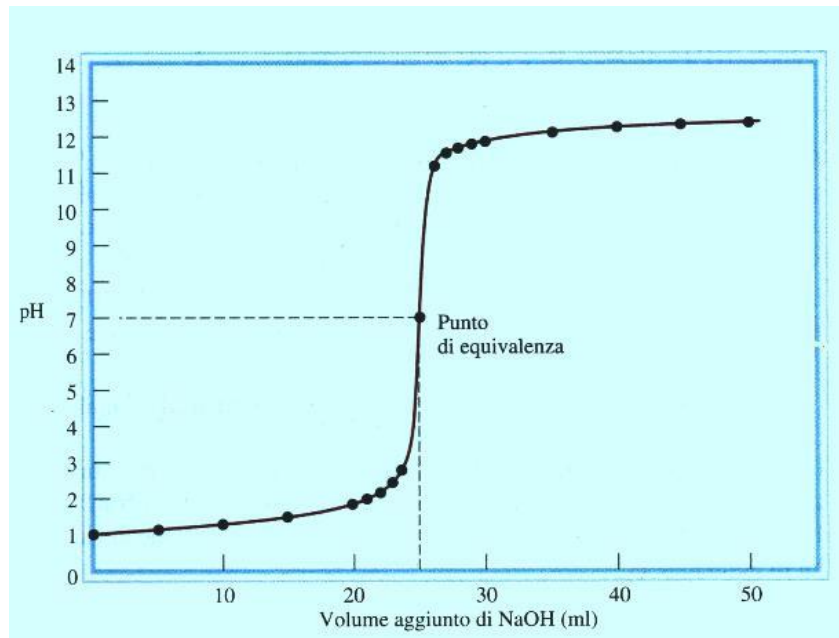
$$C = \frac{(0.1000 \cdot 19.46 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{18.20 \cdot 10^{-3} \text{ L}}$$



Curva di Titolazione Acido Forte - Base Forte

Una **curva di titolazione** tipicamente riporta la variazione del pH in funzione del volume di titolante aggiunto

L'andamento della curva di titolazione acido forte – base forte mostra come, in un primo tratto, fino all'aggiunta del 90% circa del volume equivalente di titolante, il pH della soluzione non varia molto



In corrispondenza del punto equivalente vi è un notevole salto di pH per **piccolissime aggiunte di titolante**

Scelta dell'Indicatore

Non è indifferente usare un qualsiasi indicatore per qualsiasi titolazione

La scelta dell'indicatore dovrebbe essere fatta in modo tale che il viraggio avvenga esattamente al pH corrispondente al punto equivalente

Ciò non è sempre possibile: si sceglie un indicatore che abbia un pK_{In} quanto più vicino è possibile al pH della soluzione al punto equivalente

Indicatore	pK_{In}	Intervallo di viraggio	Colore	
			Forma Indissociata	Forma Dissociata
Blu Timolo	1.6	1.2-1.8	rosso	giallo
Giallo metile	3.1	2.4-4.0	rosso	giallo
Blu di bromofenolo	4.2	3.0-4.6	giallo	blu
Metilarancio	3.5	3.2-4.4	rosso	giallo-arancio
Verde di bromocresolo	4.9	3.9-5.4	giallo	blu
Rosso metile	5.0	4.2-6.2	rosa	giallo
Porpora bromocresolo	6.4	5.2-6.8	giallo	porpora
Blu di bromotimolo	7.3	6.0-7.6	giallo	blu
Rosso cresolo	8.4	7.2-8.8	giallo	rosso
Rosso fenolo	8.0	6.8-8.2	giallo	rosso
Blu timolo	9.0	8.0-9.2	Giallo	blu
Fenolftaleina	8.7	8.0-9.8	incolore	fucsia
Timolftaleina	9.2	9.0-10.5	incolore	blu

Indicatori acido-base più comuni

Curva di Titolazione Acido Forte – Base Forte

La scelta dell'indicatore

Titolazione Acido Debole – Base Forte

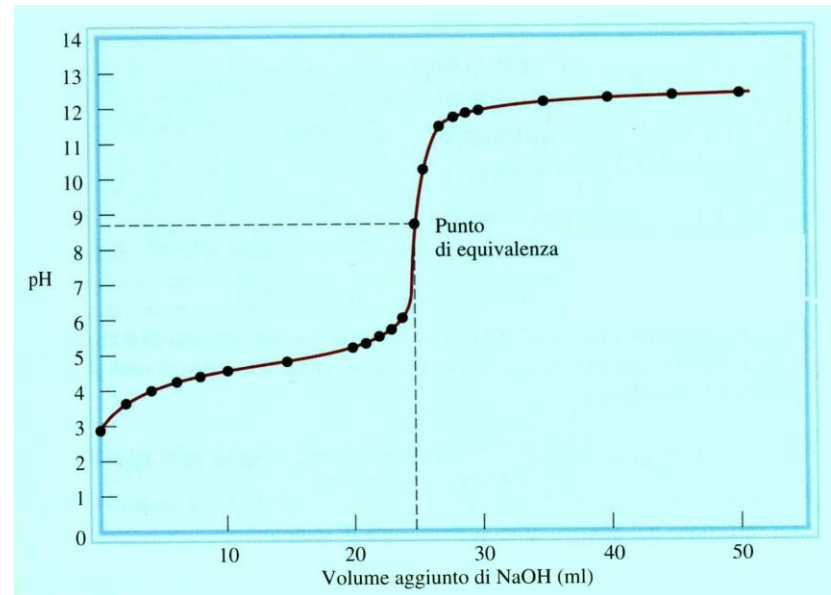


Nel corso della titolazione di un acido debole, man mano che si aggiunge la base forte si forma il sale dell'acido

*In soluzione saranno contemporaneamente presenti l'**acido debole e la sua base coniugata**: per aggiunte di base forte prima del punto equivalente sarà presente in soluzione **un tampone***

*Al punto equivalente **tutto l'acido debole è trasformato nella sua base coniugata***

*Il pH al punto equivalente sarà quindi **determinato dalla presenza di questa base***



Nel caso riportato in Figura, il pH al punto equivalente è quello di una soluzione 0.050 M di AcO^- ($\text{pH} > 7$).

Curva di Titolazione Acido Debole – Base Forte

Una curva di titolazione acido debole - base forte è inoltre caratterizzata da un salto di pH intorno al punto di equivalenza di sole 4 unità (per concentrazioni 0.1 M)

Ciò rende più difficile la scelta dell'indicatore

Ad esempio, l'indicatore rosso-metile non può essere utilizzato: infatti l'intervallo di viraggio di questo indicatore non è compreso nel salto di pH intorno al punto equivalente