

pH e Soluzioni Tampone

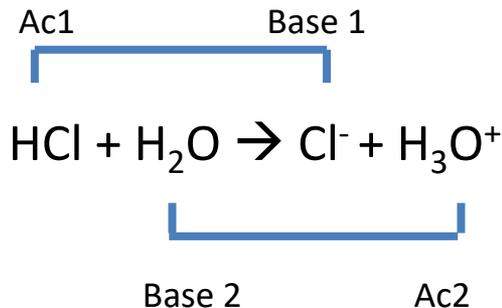


Acidi e Basi

Diverse definizioni di acido e base.

1. **Arrhenius:** l'acido rilascia H^+ mentre le basi rilasciano OH^- → incompleta!
2. **Bronsted-Lowry:** l'acido cede 1 o più protoni in presenza di «qualcosa» che li accetta, mentre la base gli acquista → evidenzia che il carattere acido o basico dipende dalla sostanza con cui avviene il contatto.

Teoria di Bronsted-Lowry → introduzione del concetto reazione acido base e di coppie coniugate acido-base: > forza acido, < forza base coniugata



- H^+ non può esistere libero (es. H_3O^+)
- Un acido è tale **solo** in presenza di una base
- Ad ogni acido corrisponde una base coniugata

pH e dissociazione dell'acqua

pH: logaritmo negativo in base 10 della concentrazione degli idrogenioni presenti in una soluzione

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

Dà un'indicazione dell'acidità o basicità di una soluzione:

$\text{pH} = 7 \rightarrow$ soluzione neutra

$\text{pH} < 7 \rightarrow$ soluzione acida

$\text{pH} > 7 \rightarrow$ soluzione basica

Diversi modi per calcolarlo per via teorica, a seconda che si tratti di acidi/basi forti o deboli.

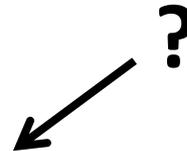
Acidi/basi forti:

Essendo completamente dissociati, la $[\text{H}^+] = [\text{Acido}]$ iniziale, per soluzioni non troppo diluite e non troppo concentrate. Quindi:

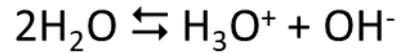
$$\text{pH} = -\log [\text{Acido}]$$

Per le basi:

$$\text{pOH} = -\log [\text{Base}] \rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$



L'acqua è un elettrolita debole parzialmente dissociato secondo l'equazione:



Da cui si ricava la costante di equilibrio:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,2 * 10^{-18}$$

La $[\text{H}_2\text{O}]$ può essere considerata costante poiché $[\text{H}^+]$ ed $[\text{OH}^-]$ sono piccolissime. Perciò:

$$3,2 * 10^{-18} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-]}{55,5^2} \longrightarrow \text{Concentrazione molare dell'acqua (1000 g/18 g/mol)}$$

Da cui:

$$1 * 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-] = \mathbf{Kw} \text{ (*prodotto ionico dell'acqua*)}$$

Quindi:

$$\text{pKw} = -\log 10^{-14} = 14$$

Infine:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$\text{pH dell'acqua} = -\log 10^{-7} = 7$$

COME SI MISURA IL pH SPERIMENTALMENTE?

Due metodi:

- Metodi colorimetrici
- Metodo potenziometrico

Metodi colorimetrici

Sfruttano l'uso di indicatori acido-base → sostanze organiche con carattere acido o basico debole.

Le molecole non dissociate hanno un colore, mentre gli anioni e i cationi ne hanno un altro.



Colore A

Colore B

Da cui si ricava la costante di equilibrio:

$$K = \frac{[H_3O^+] * [I^-]}{[HI] * [H_2O]}$$

Il colore dipende dalla proporzione tra forme dissociate e non dissociate, quindi da:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K}{[H_3O^+]}$$



Fonte: Internet

Essendo K costante, il rapporto tra la forma dissociata ed non dissociata dipenderà dalla concentrazione degli H⁺ in soluzione.

Applicazione diffusa → cartine indicatrici o tornasole



Fonte: Internet

Cartine impregnate con miscele di indicatori che permettono una rapida valutazione del pH... anche se non molto precisa!

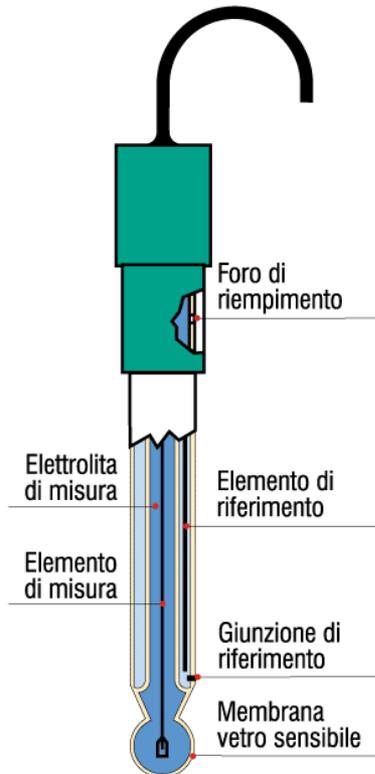
Dipende, in un certo modo, dall'operatore.

I metodi migliori per la determinazione sperimentale del pH sono quelli potenziometrici (o elettrometrici), perché indipendenti dall'operatore ed in un certo modo «assoluti».

Metodi potenziometrici: pH-metro

Si basano sulla misura della forza elettromotrice di una pila formata da due elettrodi: uno di riferimento a potenziale costante e noto, ed uno di misura, il cui potenziale varia in base al pH della soluzione in cui immerso.

Per una facile misura, i due elettrodi sono riuniti in un solo elemento (**elettrodo combinato**).



Fonte: Internet

Costituito da 2 tubi di vetro concentrici:

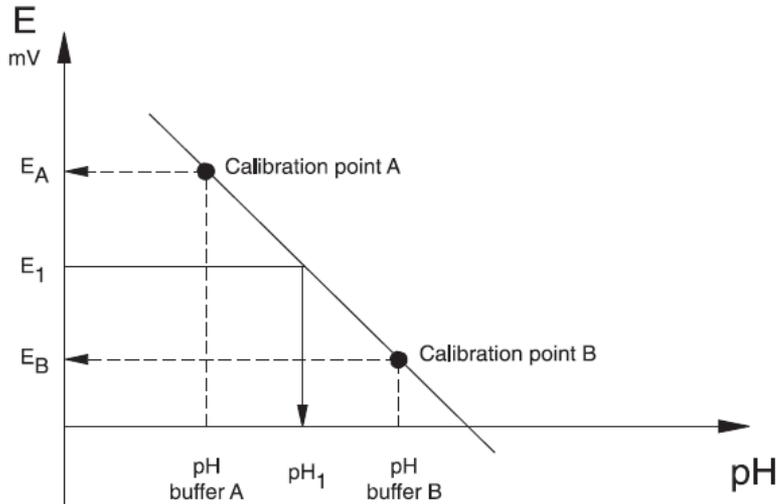
- INTERNO → elettrodo per la misura
- ESTERNO → elettrodo di riferimento

Misurazione del pH

Il valore in milli Volts (mV) di un pH cambia nel tempo (l'elettrodo si «scarica»), lo strumento deve essere **calibrato**: la calibrazione deve coprire l'intervallo di pH desiderato.

Procedura:

- Lavare l'elettrodo con acqua distillata ed asciugarlo delicatamente.
- Immergere l'elettrodo nel primo tampone a pH noto di 7: lo strumento assegna il valore di mV misurato a questo pH e determina **l'offset** (spostamento) dal valore teorico di mV.



Fonte: Internet

- Lavare l'elettrodo con acqua distillata ed asciugarlo delicatamente.
- Immergere l'elettrodo nel secondo tampone a pH noto di 4,01: lo strumento assegna il valore di mV misurato a questo pH e determina lo **slope**, la pendenza della retta di taratura pH vs mV.
- Lavare ed asciugare l'elettrodo ed immergerlo nella soluzione incognita per misurarne il pH.

NB: Mai lasciare l'elettrodo all'aria per troppo tempo!!!

Soluzioni tampone

Sono soluzioni che contengono un acido debole e la sua base coniugata (o viceversa). Si chiamano «**tampone**» perché si oppongono (tamponano) alla variazione del pH dopo aggiunta di acido o base.

Es. Coppia $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$

$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ acido debole

$\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow$ sale (base coniugata)

Per la determinazione del pH di una soluzione tampone, viene utilizzata l'**Equazione di Henderson-Hasselbach**:

$$pH = pKa + \log \frac{Cs}{Ca}$$

Dove $pK_a = -\log_{10} K_a$ (costante di dissociazione dell'acido)

Questa equazione è utile per determinare:

- il pH di un tampone, conoscendo Cs e Ca;
- le concentrazioni di Cs e Ca per fare un tampone ad un determinato pH.

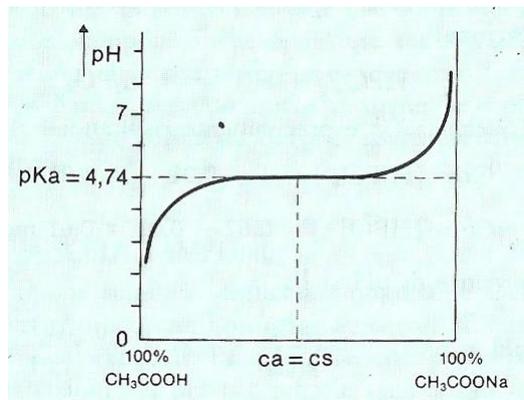
Capacità tamponante e campo d'azione del tampone

Capacità tamponante → quantità massima di acido o di base che il tampone è in grado di neutralizzare prima che il suo pH cambi in misura apprezzabile.

Dipende da:

- **Rapporto Cs/Ca** (o Cs/Cb): capacità massima se = 1 (quindi Cs = Ca, di conseguenza pH tampone = pKa).
- **Concentrazione totale di Ca + Cs**: maggiori sono le concentrazioni dei due componenti, maggiore è la capacità tamponante.

Qualunque soluzione tampone presenta una buona capacità tamponante per valori di **pH = pKa ± 1**.



Fonte: Chimica Analitica; Ed. Zanichelli 1999

La capacità tamponante è ancora buona per valori di Ca:Cs tra 1:10 e 10:1.