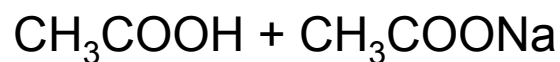


9.4 Soluzioni tampone

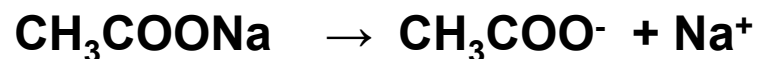
I tamponi vengono usati in chimica ogni volta che si desidera mantenere il pH di una soluzione ad un livello relativamente costante e predeterminato. Una soluzione tampone e' la soluzione di una coppia coniugata acido/base che resiste alle variazioni di pH. Una soluzione tampone e' costituita da una miscela di un acido debole e di un suo sale con una base forte o da una base debole e da un suo sale con un acido forte.



Ca

Cs

Li mettiamo in soluzione e vogliamo calcolare le concentrazioni delle specie in soluzione



Dissociazione totale



Dissociazione parziale



BILANCIO DI MASSA

$$C_a + C_s = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

REAZIONE DI ELETTRONEUTRALITA'

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$[\text{Na}^+]$ non e' incognita perche' la sua concentrazione e' C_s .

Dal bilancio di elettroneutralita':

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

Dal bilancio di massa:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a + \cancel{C_s} - \cancel{C_s} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] = C_a - \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}$$

Considero la costante di dissociazione acida K_a e sostituisco le grandezze che ho trovato

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

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot \{C_s + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}{C_a - \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}$$

Se $[\text{OH}^-]$ e' < del 5 % $[\text{H}^+]$ puo' essere trascurato

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot \{C_s + [\text{H}^+]\}}{C_a - [\text{H}^+]}$$

Se $[\text{H}^+]$ e' < del 5 % di C_a e C_s puo' essere trascurato

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_s}{C_a} \implies [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

Equazione di Henderson - Hassenbach

Allo stesso modo per una miscela costituita da una base debole e da un suo sale con un acido forte (NH_4OH e NH_4Cl).

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_s}{C_b}$$

Calcolo del pH di soluzioni tampone

Tampone acido debole HA /base
coniugata A⁻

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{NaA}}$$

$$pH = pK_a + \log C_{NaA}/C_{HA}$$

Tampone base debole BOH /acido
coniugato B⁺

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{BOH}}{C_{BCl}}$$

$$pOH = pK_b + \log C_{BCl}/C_{BOH}$$

Equazioni di Henderson-Hasselbalch

Tale relazione ci dice che la concentrazione di ioni idronio di una soluzione contenente un acido debole e la sua base coniugata dipende solo dal rapporto tra le concentrazioni molari di questi soluti. Inoltre questo rapporto è indipendente dalla diluizione perchè la concentrazione di ciascun componente varia in modo proporzionale alle variazioni di volume.

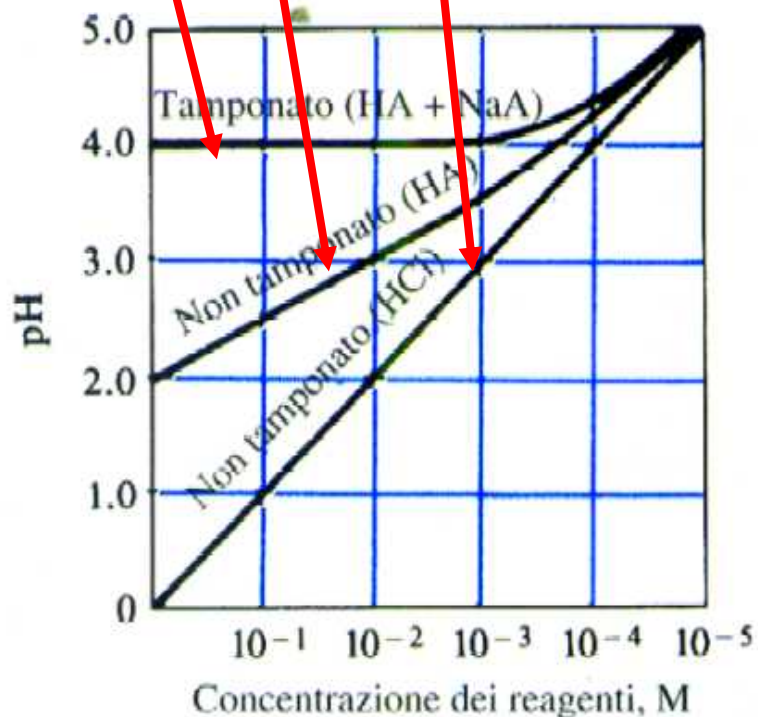
Proprietà delle soluzioni tampone

Effetto della diluizione sul pH

di una soluz. tampone ($pK_a = 4$),

di un ac. debole

di un acido forte



Concentrazione iniziale degli analiti 1M.
La costante di dissociazione per HA e'
 $1.00 \cdot 10^{-4}$ M

Il pH di una soluzione tampone rimane essenzialmente indipendente dalla diluizione finché le concentrazioni delle specie che esso contiene non diminuiscono fino al punto in cui le approssimazioni fatte per sviluppare le equazioni per il calcolo del pH perdono validità. La figura confronta il comportamento di soluzioni tamponate e non tamponate con la diluizione. In tutte la concentrazione iniziale del soluto e' 1.00 M. La soluzione tamponata resiste, mantiene pH costante durante le diluizioni, quelle non tamponate no.

PROPRIETA' DELLE SOLUZIONI TAMPONE

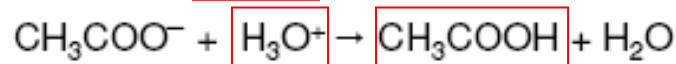
Una soluzione tamponata non subisce variazioni di pH quando si aggiungono acidi o basi oppure quando viene diluita.

EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI ACIDI O BASI

CH₃COOH essendo un acido debole si dissocia in piccolissima quantità e aggiungendo alla soluzione una quantità supplementare di CH₃COO⁻, CH₃COOH si dissocierà ancora meno. Nello stesso modo, **CH₃COO⁻** non reagisce in grande quantità con l'acqua e aggiungendo una quantità di CH₃COOH supplementare, CH₃COO⁻ reagirà anche meno.

Azione tampone:

aggiunta ioni H₃O⁺ ⇒ gli ioni vengono sottratti alla soluzione poiché reagiscono con CH₃COO⁻:



aggiunta ioni OH⁻ ⇒ gli ioni vengono sottratti alla soluzione poiché reagiscono con CH₃COOH:

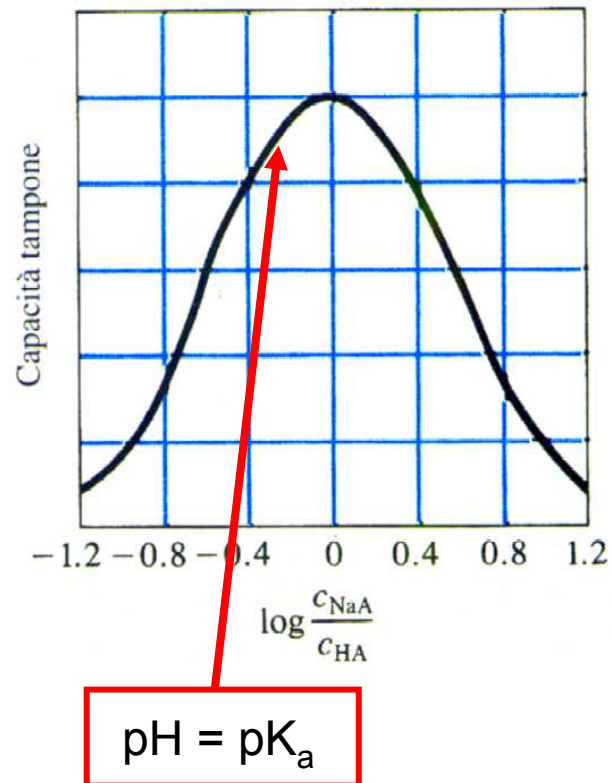


Ne consegue che **il pH rimane praticamente costante.**

Capacità tampone

La capacità tampone di una soluzione è definita come il numero di moli di acido forte o base forte necessarie a far sì che 1 L di tampone subisca una variazione unitaria del pH. La capacità di un tampone dipende non solo dalla concentrazione totale dei due componenti del tampone, ma anche dal loro rapporto di concentrazione. La capacità tampone diminuisce più o meno rapidamente non appena il rapporto di concentrazione tra l'acido e la base coniugata diventa maggiore o minore dell'unità. Il massimo della capacità tampone si ha quando il rapporto $C_{\text{NaA}}/C_{\text{HA}} = 1$ perchè si dimostra matematicamente che, a parità di aggiunte di acido o di base, la variazione del valore numerico di detto rapporto, è minima quando esso è unitario.

Per questo motivo, il pKa dell'acido scelto per una data applicazione, dovrebbe essere compreso entro ± 1 unità del pH desiderato poichè il tampone possiede una capacità ragionevole



A una soluzione 0.1 M di ammoniaca si aggiunge NH_4Cl in quantità tale da portare il pH a 9.0. Supponendo trascurabile la variazione di volume, si calcoli la concentrazione di ione ammonio nella soluzione finale ($\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4.4$).

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_s}{C_b}$$

$$5 = 4.4 + \log \frac{X}{0.1}$$

$$5 = 4.4 + \log X - \log 0.1$$

$$\log X = 5 - 4.4 - 1 = -0.4$$

$$X = [\text{NH}_4]^+ = C_s = 10^{-0.4} = 0.4 \text{ M}$$

Calcolare il pH di una soluzione contenente acido acetico 0.10 M ($pK_a = 4.7$) e acetato di sodio 0.13 M.

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

$$pH = 4.7 + \log \frac{0.13}{0.10}$$

$$pH = 4.7 + 0.1 = 4.8$$

A 250 ml di una soluzione di 0.100 M di acido formico ($pK_a = 3.7$) si aggiungono 3.00 g di formiato di potassio. Posto che il volume rimanga lo stesso, calcola il valore del pH della soluzione finale (PM del formiato di potassio = $84.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

E' necessario prima calcolare la concentrazione molare del formiato di potassio

$$3.00\text{g}/84.12\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.57 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{di formiato di potassio}$$

$$3.57 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/0.250\text{L} = 0.143 \text{ M}$$

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

$$pH = 3.7 + \log \frac{0.143}{0.100} = 3.9$$

Calcolare quale valore assume il pH del precedente esercizio se si aggiungono 10 ml di una soluzione di KOH 0.075 M.

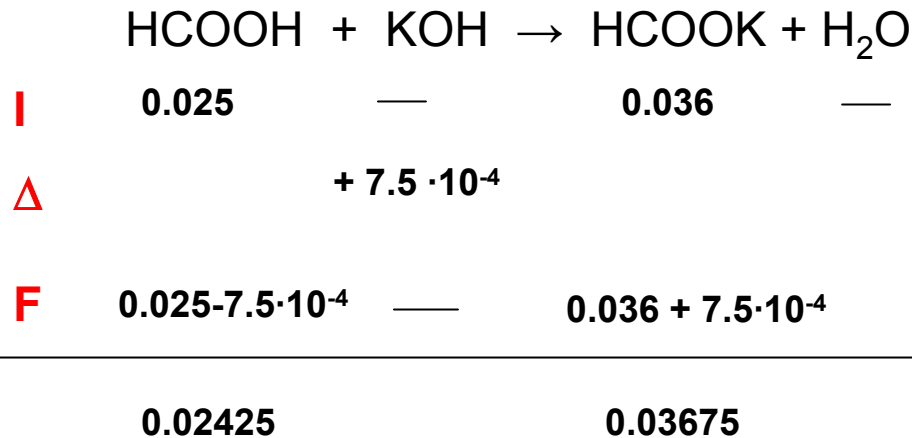
Si parte da un sistema tampone costituito da HCOOH/HCOOK

$$[\text{HCOOH}] = 0.100 \text{ M} \quad 0.100 \times 0.250 = 0.025 \text{ mol di HCOOH}$$

$$[\text{HCOOK}] = 0.143 \text{ M} \quad 0.143 \times 0.250 = 0.036 \text{ mol di HCOOK}$$

$$V = 250 \text{ ml}$$

A questa soluzione sono state aggiunte $(0.075 \times 0.010) = 7.5 \cdot 10^{-4}$ moli di KOH che reagiranno con HCOOH.



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_s}{C_a} \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 3.7 + \log \frac{0.03675}{0.02425} = 3.9$$

Calcolare il valore di pH della soluzione ottenuta mescolando 50.0 ml di NH_4OH 1.5 M con 150 ml di NH_4Cl 0.60 M ($\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4.4$). Calcolare inoltre quale valore di pH assume la soluzione se si aggiungono 50 ml di una soluzione di HCl 0.060 M.

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_s}{C_b}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_i = 1.5 \text{ M}$$

$$1.5 \times 0.050 = 0.075 \text{ mol di } \text{NH}_4\text{OH}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_i = 0.60 \text{ M}$$

$$0.60 \times 0.150 = 0.09 \text{ mol di } \text{NH}_4\text{Cl}$$

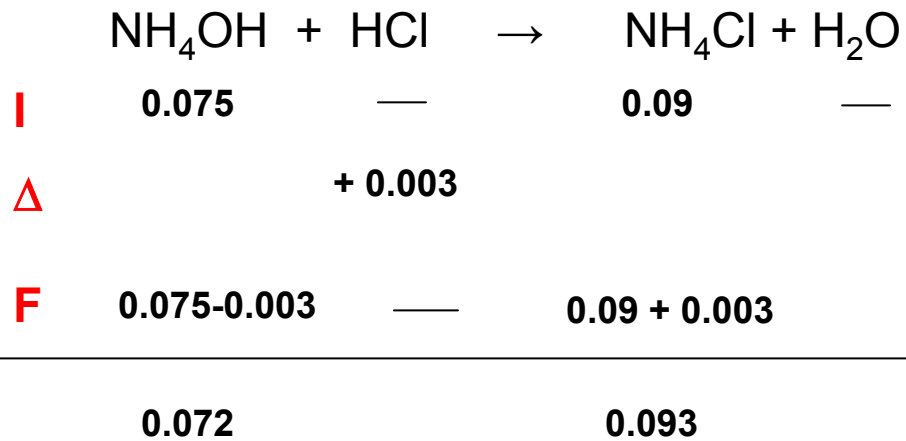
$$V_{\text{totale}} = 50.0 \text{ ml} + 150 \text{ ml} = 200 \text{ ml}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_f = 0.075 \text{ mol} / 0.200 \text{ L} = 0.375 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_f = 0.09 \text{ mol} / 0.200 \text{ L} = 0.45 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 4.4 + \log \frac{0.45}{0.375} = 4.5$$

$$\text{pH} = 14 - 4.5 = 9.5$$



A questa soluzione sono state aggiunte $(0.050 \times 0.060) = 0.003$ moli di HCl che reagiranno con NH_4OH .

$$\text{pOH} = 4.4 + \log \frac{0.093}{0.072} = 4.5$$

$$\text{pH} = 14 - 4.5 = 9.5$$