



Università
degli Studi
di Ferrara

Dipartimento
di Scienze Chimiche
e Farmaceutiche

SOLUZIONI TAMPONE

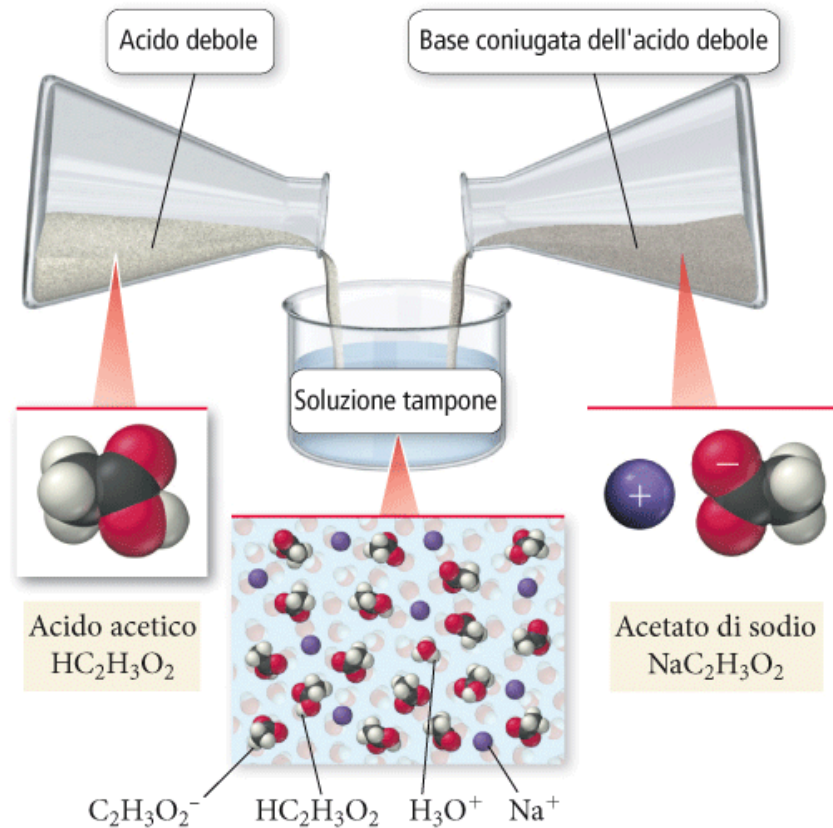
CAP 17 TRO



N. J. Tro
Chimica - II Ed.
EdiSES

COS'E' UNA SOLUZIONE TAMPONE

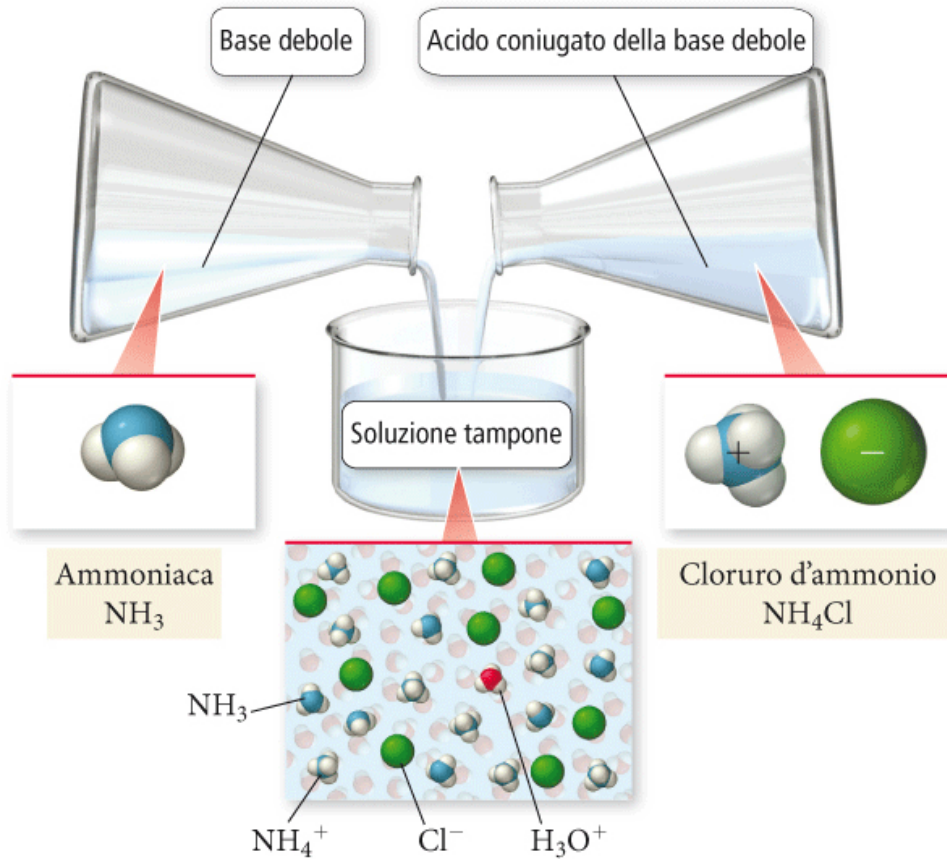
Formazione di un tampone



- **Quantità** significative e **confrontabili** di un acido debole e della sua base coniugata

COS'E' UNA SOLUZIONE TAMPONE

Formazione di una soluzione tampone



- **Quantità** significative e **confrontabili** di una base debole e del suo acido coniugato

COPPIA CONIUGATA ACIDO/BASE DEBOLI

QUANTITA' CONFRONTABILI DI ENTRAMBI I COMPONENTI



Se ho un solo componente ed il suo equilibrio di ionizzazione.....



IL PROCESSO DI IONIZZAZIONE DA SOLO
NON BASTA
PER OTTENERE UNA SOLUZIONE TAMPONE.

CALCOLO DEL pH di UNA SOLUZIONE TAMPONE

Equilibrio di dissociazione acida di HA in una soluzione che già contiene A^- , è spostato a sinistra



Consideriamo le $[HA]$ e di $[A^-]$ all'equilibrio essenzialmente identiche alle loro concentrazioni iniziali

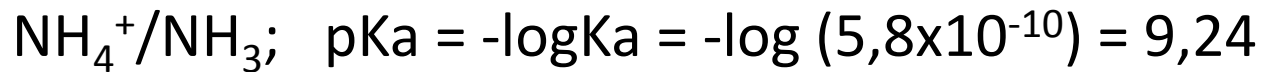
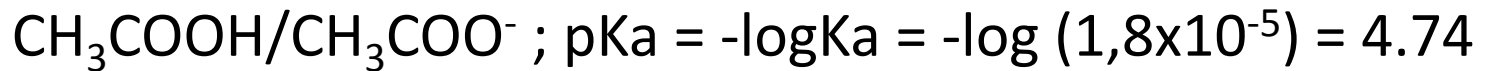
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \Rightarrow \quad -\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \Rightarrow \quad pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

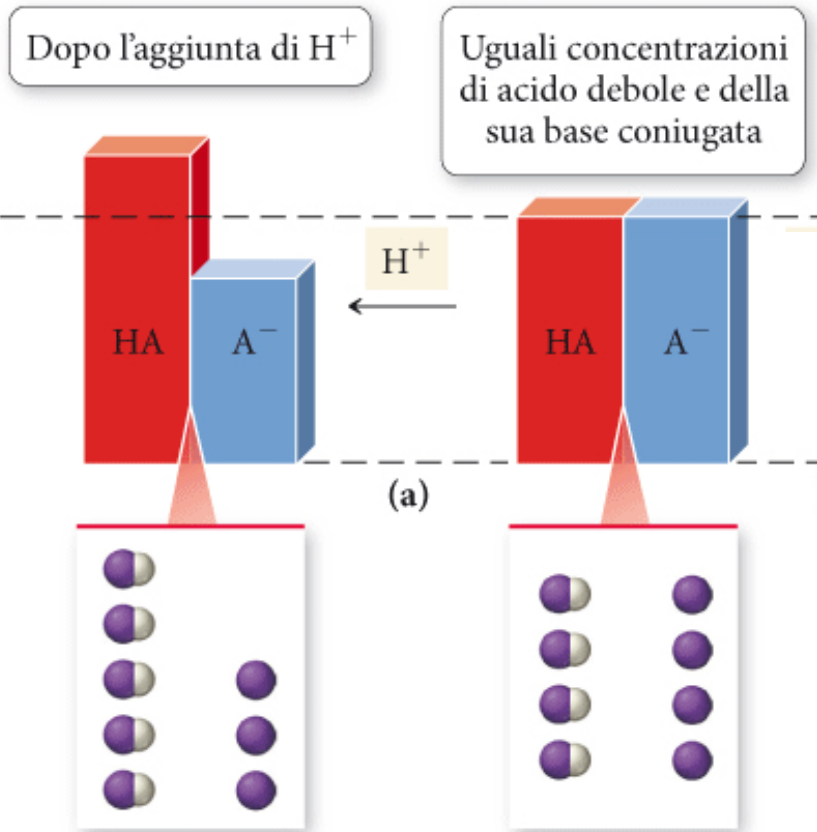
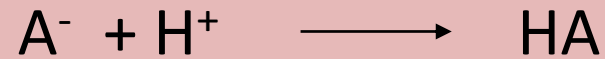
E' trattazione approssimata. Vedere le condizioni di validità su un libro di testo riguardanti conc iniziali e K_a .

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

Se $[\text{base}] = [\text{acido}]$, il $\text{pH} = \text{pKa}$



AGGIUNTA DI PICCOLA QUANTITA' DI H⁺. COME VARIA IL pH della SOLUZIONE TAMPONE?



$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

	$H^+(aq)$	+	$A^-(aq)$	→	$HA(aq)$
Prima dell'aggiunta	≈0.00 mol		0.100 mol		0.100 mol
Aggiunta	+0.025 mol		—		—
Dopo l'aggiunta	≈0.00 mol		0.075 mol		0.125 mol

PRIMA DELL'AGGIUNTA

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acido]} \longrightarrow pH = pK_a$$

DOPO L'AGGIUNTA

$$pH = pK_a + \log \frac{0.075}{0.125} = pH = pK_a - 0.22$$

= - 0.22

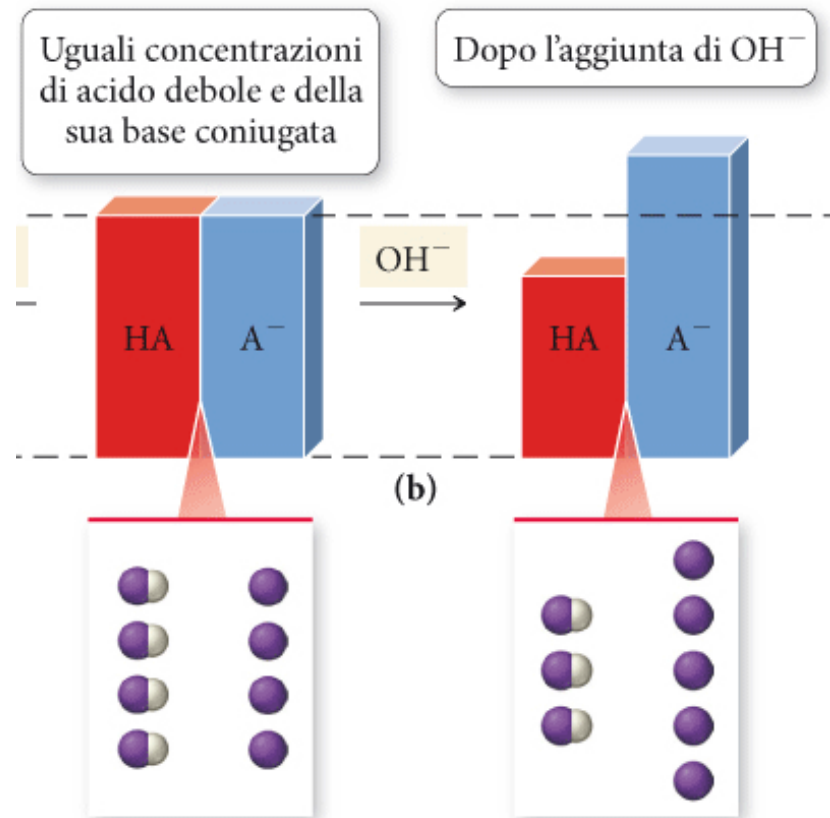
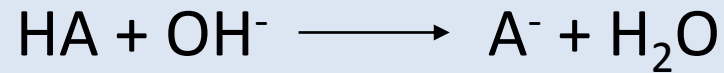
L'aggiunta di 0.025 moli di H^+ ad un 1L di acqua pura invece che ad un litro di soluzione tampone, che variazione di pH provoca?

Prima dell'aggiunta, $pH = 7$

Dopo l'aggiunta, $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0.025) = 1,6$

pH diminuisce di molte unità

AGGIUNTA DI PICCOLA QUANTITA' DI OH⁻. COME VARIA IL pH della SOLUZIONE TAMPONE?



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

	$\text{OH}^-(aq)$	+	$\text{HA}(aq)$	\longrightarrow	$\text{H}_2\text{O}(l)$	+	$\text{A}^-(aq)$
Prima dell'aggiunta	≈ 0.00 mol		0.100 mol				0.100 mol
Aggiunta	+0.025 mol		—				—
Dopo l'aggiunta	≈ 0.00 mol		0.075 mol				0.125 mol

PRIMA DELL'AGGIUNTA

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} \longrightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$$

DOPO L'AGGIUNTA

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{0.125}{0.075} = \text{pK}_a + 0.22$$

L'aggiunta di 0.025 moli di OH^- ad un 1L di acqua pura invece che ad un litro di soluzione tampone, che variazione di pH provoca?

Prima dell'aggiunta, $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

Dopo l'aggiunta, $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0.025) = 1.6$

$\text{pH} = 14 - 1.6 = 12.4$

pH aumenta di molte unità

RUOLO DELLA SOLUZIONE TAMPONE

Opporsi alle variazioni di pH a seguito della aggiunta di piccole quantità di acido o di base

POTERE DI UNA SOLUZIONE TAMPONE

**Soluzione I: 0.10 mol di HA e 0.10 mol di A⁻;
pH iniziale = 5.00**



Prima dell'aggiunta	≈0.00 mol	0.100 mol	0.100 mol
Aggiunta	0.010 mol	—	—
Dopo l'aggiunta	≈0.00 mol	0.090 mol	0.110 mol

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

$$= 5.00 + \log \frac{0.110}{0.090}$$

$$= 5.09$$

$$\text{variazione \%} = \frac{5.09 - 5.00}{5.00} \times 100$$

$$= 1.8\%$$

**Soluzione II: 0.18 mol di HA e 0.020 mol di A⁻;
pH iniziale = 4.05**



Prima dell'aggiunta	≈0.00 mol	0.18 mol	0.020 mol
Aggiunta	0.010 mol	—	—
Dopo l'aggiunta	≈0.00 mol	0.17 mol	0.030 mol

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

$$= 5.00 + \log \frac{0.030}{0.17}$$

$$= 4.25$$

$$\text{variazione \%} = \frac{4.25 - 4.05}{4.05} \times 100$$

$$= 4.9\%$$

IL MASSIMO POTERE TAMPONANTE SI HA QUANDO I DUE COMPONENTI DEL TAMPONE HANNO CONCENTRAZIONI UGUALI

Come è stato discusso all'inizio di questo capitolo, il sangue contiene diversi sistemi tampone di cui il più importante è costituito dalla coppia acido carbonico/ione bicarbonato. La concentrazione tipica dei componenti di questo tampone è: $[\text{HCO}_3^-] = 0.024 \text{ M}$ e $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.0012 \text{ M}$. Per l'acido carbonico alla temperatura corporea $\text{p}K_a = 6.1$.

Il valore normale del pH sanguigno può essere calcolato sostituendo questi valori nell'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} \\ &= 6.1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\ &= 6.1 + \log \frac{0.024 \text{ M}}{0.0012 \text{ M}} \\ &= 7.4 \end{aligned}$$

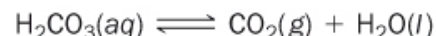
Il sangue in condizioni normali presenta un pH di 7.4. Notare che la concentrazione dello ione bicarbonato è 20 volte più elevata di quella dell'acido carbonico e che il pH della soluzione tampone differisce più di un'unità di pH da $\text{p}K_a$.

Questo rende il tampone più efficace a neutralizzare gli acidi che le basi. Questa caratteristica è necessaria perché i metaboliti, prodotti dall'organismo e presenti a livello ematico, sono in genere acidi. Ad esempio, durante l'esercizio fisico il corpo produce acido lattico ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) che entra nel flusso sanguigno e deve quindi essere neutralizzato.

Il bicarbonato neutralizza l'acido lattico secondo l'equazione:



Poi l'enzima anidrasi carbonica catalizza la conversione dell'acido carbonico prodotto in diossido di carbonio e acqua:

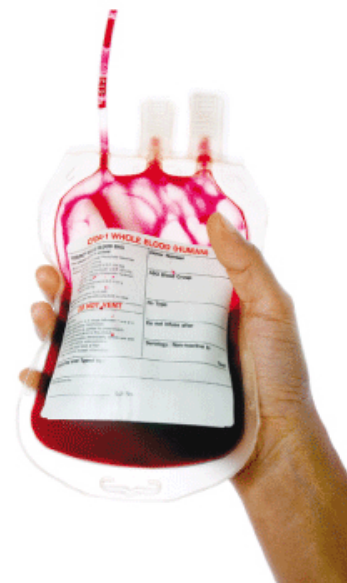


Infine, il diossido di carbonio viene eliminato dal corpo attraverso la respirazione. Quando vengono prodotte grandi quantità di acido lattico, è necessario aumentare la frequenza respiratoria per eliminare la maggiore quantità di CO_2 formatasi. Il risultato di tale processo è il fiatone che accompagna l'esercizio fisico.

RIFLETTI E RISPONDI

Una persona che pesa 70 kg possiede un volume di sangue di circa 5.0 L. Considerando le concentrazioni di acido carbonico e ione bicarbonato definite in precedenza, calcolare il volume di HCl 6.0 M che può essere neutralizzato dal sangue senza che il suo pH scenda al di sotto di 7 (che equivarrebbe alla morte dell'individuo).

► Il sangue presenta normalmente un $\text{pH} = 7.4$.



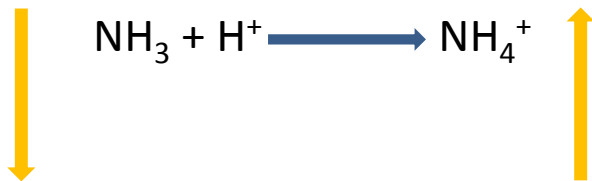
Ad una soluzione tampone costituita da ammoniaca/cloruro di ammonio si aggiunge una piccola quantità di acido cloridrico. Indicare quale dei due componenti della soluzione tampone reagisce neutralizzando l'acido aggiunto e scrivere la reazione

HCl è un acido



La base debole del tampone reagirà con HCl.

Tra NH_3 e NH_4^+ chi è la base debole?



Calcolare il pH di una soluzione tampone 0.120 M di HNO_2 e 0.080 M di nitrito di sodio

HNO_2 acido nitroso è l'acido debole

$\text{NaNO}_2 \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$ ione nitrito è la base debole

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} = 3.15 + \log(0.08/0.120) = 2.97$$

$$K_a (\text{HNO}_2) = 7.1 \times 10^{-4}$$

Per fare un tampone in cui uno dei componenti è CH_3COOH , cosa sceglieresti tra i seguenti? NaNO_2 , CH_3COONa , NH_3 , HCl

Per definizione una soluzione tampone è costituita da **quantità** significative e **confrontabili** di un acido debole e della sua base coniugata.

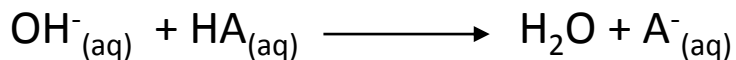
In questo caso l'acido debole è CH_3COOH .

La sua base coniugata è lo ione acetato CH_3COO^- , che si trova come sale

Il pH di 500 mL di una soluzione tampone 0.10M in acido benzoico (HA) e 0.10M in benzoato di sodio (A⁻) è 4.19. Indica il pH del tampone dopo l'aggiunta di 0.01 moli di NaOH. Quanto vale la K_a dell'acido benzoico?

$$\text{Moli di HA} = M \times V = 0.10 \times 0.5 = 0.05$$

$$\text{Moli di A}^- = M \times V = 0.10 \times 0.5 = 0.05$$



Prima dell'aggiunta ----- 0.05 0.05

Aggiunta 0.01

Dopo l'aggiunta ----- 0.04 0.06

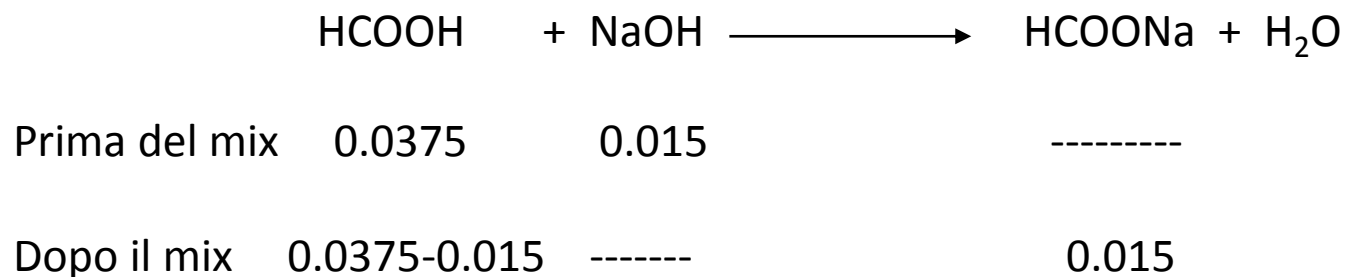
$$[\text{HA}] = 0.04/0.5 = 0.08 \quad [\text{A}^-] = 0.06/0.5 = 0.12$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} = \underline{4.19} + \log(0.12/0.08) = 4.37$$

Si miscelano 150.0 ml di una soluzione di acido formico (HCOOH) 0.25 M con 75.0 ml di una soluzione di NaOH 0.20M. Indicare SE SI E' FORMATA UNA SOLUZIONE TAMPONE

$$\text{Moli di HCOOH} = 0.25 \times 0.150 = 0.0375$$

$$\text{Moli di NaOH} = 0.20 \times 0.075 = 0.015$$



HCOOH e HCOONa sono le specie che rimangono dopo il mescolamento. Dato che ci sono 0.0225 moli di HCOOH e ci sono 0.015 moli di HCOONa e che le due specie sono una coppia coniugata acido/base, HO UNA SOLUZIONE TAMPONE.