

Soluzioni tampone

- non subiscono consistenti variazioni del proprio pH anche dopo l'aggiunta di piccole quantità di acidi o basi
 - importanza pratica in laboratorio
 - rilevanza biologica
- acido debole in presenza di un suo sale
- base debole in presenza di un suo sale

Consideriamo una soluzione contenente un generico acido debole HA ed il suo sale di potassio KA

l'acido debole è presente in soluzione quasi totalmente non dissociato → il suo equilibrio fortemente spostato verso sinistra



il sale dell'acido è invece completamente dissociato



la presenza degli ioni A^- prodotti dalla dissociazione del sale sposta verso sinistra l'equilibrio dell'acido debole

il sale si dissocia completamente → produce una quantità di ioni A^- pari alla sua concentrazione iniziale

indichiamo con M_{sale} la concentrazione iniziale del sale

$$M_{\text{sale}} = [A^-]$$

indichiamo con X la quantità di HA che si dissocia in x ioni H^+ e x ioni A^-



	iniziale	d'equilibrio
[HA]	Macido	Macido - X
[H ⁺]	0	X
[A ⁻]	Msale	Msale + X

e in funzione della k_a

$$k_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]} = \frac{(M_{\text{sale}} + X) \cdot X}{(M_{\text{acido}} - X)}$$

- l'acido è debole \rightarrow la concentrazione all'equilibrio degli ioni H^+ è molto piccola
- $[H^+]$ trascurabile rispetto alle concentrazioni iniziali dell'acido (M_{acido}) e del sale (M_{sale})



è possibile trascurare la X nella somma a numeratore e nella differenza a denominatore

$$k_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]} = \frac{(M_{sale} + X) \cdot X}{(M_{acido} - X)}$$



$$k_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]} = \frac{M_{sale} \cdot X}{M_{acido}}$$

da cui

$$X = [H^+] = Ka \cdot \frac{M_{acido}}{M_{sale}}$$

passando ai logaritmi

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10} Ka \cdot \frac{M_{acido}}{M_{sale}} = pK - \log_{10} \frac{M_{acido}}{M_{sale}}$$

equazione di Henderson-Hasselbach

L'acido fluoridrico ha $k_a = 3.53 \cdot 10^{-4}$. Si prepara una soluzione 10^{-2} mol/l di acido fluoridrico e 10^{-1} mol/l di fluoruro di sodio. Calcolare il pH della soluzione

$$pH = pK - \log \frac{M_{acido}}{M_{sale}} = 3.45 - \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 4.45$$

- se invece la soluzione tampone fosse ottenuta mescolando una base debole con un suo sale

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{M_{base}}{M_{sale}}$$

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = -\log_{10} K_b \cdot \frac{M_{base}}{M_{sale}} = pK - \log_{10} \frac{M_{base}}{M_{sale}}$$

- l'efficienza di una soluzione tampone può essere definita sulla base della diversa capacità di mantenere più o meno inalterato il pH a fronte di un'aggiunta di una medesima quantità di acido o base forte
- sono più efficienti le soluzioni tampone che riescono a far variare il pH in misura minore
- l'efficienza di una soluzione tampone cresce al crescere della sua concentrazione complessiva
- a parità di concentrazione totale è più efficiente la soluzione tampone che presenta un rapporto tra la concentrazione dell'acido e quella del sale più vicino all'unità
 - l'efficienza massima si ottiene quando $M_{\text{acido}}/M_{\text{sale}} = 1$

$$pH = pK - \log_{10} \frac{M_{\text{acido}}}{M_{\text{sale}}}$$

- la soluzione risulta tamponata ad un $pH = pK$

Meccanismo d'azione di una soluzione tampone (sistema **acido debole** e suo **sale**)

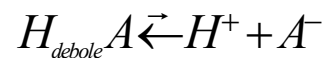
- presenza contemporanea di una elevata concentrazione di acido debole e del suo anione (prodotto dalla dissociazione del sale)
- se fosse presente solo l'acido debole la concentrazione del suo anione sarebbe molto bassa in quanto l'acido è poco dissociato
 - aggiungiamo alla soluzione un **acido forte**
 - gli ioni H^+ prodotti dalla sua completa dissociazione tendono a combinarsi con gli ioni A^- della soluzione tampone per dare l'acido debole indissociato HA
 - aggiungiamo alla soluzione una **base forte**
 - gli ioni OH^- prodotti dalla sua completa dissociazione si uniscono agli ioni H^+ prodotti dall'acido debole per dare acqua
 - man mano che gli ioni H^+ vengono sottratti all'equilibrio dell'acido debole, quest'ultimo, per il principio di Le Chatelier, si dissocia ulteriormente fornendo altri ioni H^+ che vanno a neutralizzare gli ioni OH^-

Date due soluzioni in cui

- $M_{\text{sale}} = M_{\text{acido}} = 0.4 \text{ mol/l}$
- $M_{\text{sale}} = M_{\text{acido}} = 0.8 \text{ mol/l}$

valutare l'effetto sul pH delle due soluzioni dovuto all'aggiunta di 0.2 mol/l di un acido forte

- entrambe le soluzioni sono tamponate ad un $\text{pH} = \text{pK}$ in quanto $M_{\text{acido}}/M_{\text{sale}} = 1$
- l'acido forte è completamente dissociato e libera pertanto 0.2 mol/l di ioni H^+
- 0.2 mol/l di ioni H^+ si riassociano con altrettante moli di anione per ridare l'acido debole



all'equilibrio

- la concentrazione dell'acido debole (M_{acido}) sarà **umentata** di 0.2 mol/l
- la concentrazione dell'anione (M_{sale}) sarà **diminuita** di 0.2 mol/l

	iniziale	d'equilibrio
[HA]	Macido	Macido + X
[H+]	0	X
[A-]	Msale	Msale - X

	iniziale	d'equilibrio
[HA]	Macido	Macido + X
[H+]	0	X
[A-]	Msale	Msale - X

per il 1° tampone

$$pH = pK - \log \frac{M_{acido}}{M_{sale}} = pK - \log \frac{0.4 + 0.2}{0.4 - 0.2} = pK - 0.48$$

per il 2° tampone

$$pH = pK - \log \frac{M_{acido}}{M_{sale}} = pK - \log \frac{0.8 + 0.2}{0.8 - 0.2} = pK - 0.22$$

1° tampone $\Delta pH = 0.48$ unità

2° tampone $\Delta pH = 0.22$ unità

Sia la costante di dissociazione di un generico acido debole $K_a = 10^{-5}$. Una soluzione tampone (A) ha concentrazioni $M_{sale} = M_{acido} = 0.8 \text{ mol/l}$.

Un'altra soluzione tampone (B) $M_{acido} = 1.2 \text{ mol/l}$ e $M_{sale} = 0.4 \text{ mol/l}$.

Si aggiungono ad entrambe le soluzioni 0.2 mol/l di un acido forte.

Calcolare le relative variazioni percentuali di pH.

per il 1° tampone

inizialmente

$$pH = pK - \log \frac{M_{acido}}{M_{sale}} = -\log 10^{-5} - \log \frac{0.8}{0.8} = 5$$

dopo l'aggiunta di 0.2 mol/l di acido forte

$$pH = pK - \log \frac{M_{acido}}{M_{sale}} = -\log 10^{-5} - \log \frac{0.8 + 0.2}{0.8 - 0.2} = 4.78$$

$$\frac{5 - 4.78}{5} = \frac{0.22}{5} = 0.044 = 4.4\%$$

per il 2° tampone

inizialmente

$$pH = pK - \log \frac{M_{acido}}{M_{sale}} = \log 10^{-5} - \log \frac{1.2}{0.4} = 4.52$$

dopo l'aggiunta di 0.2 mol/l di acido forte

$$pH = pK - \log \frac{M_{acido}}{M_{sale}} = \log 10^{-5} - \log \frac{1.2 + 0.2}{0.4 - 0.2} = 4.15$$

$$\frac{4.52 - 4.15}{4.52} = \frac{0.37}{4.52} = 0.081 = 8.1\%$$