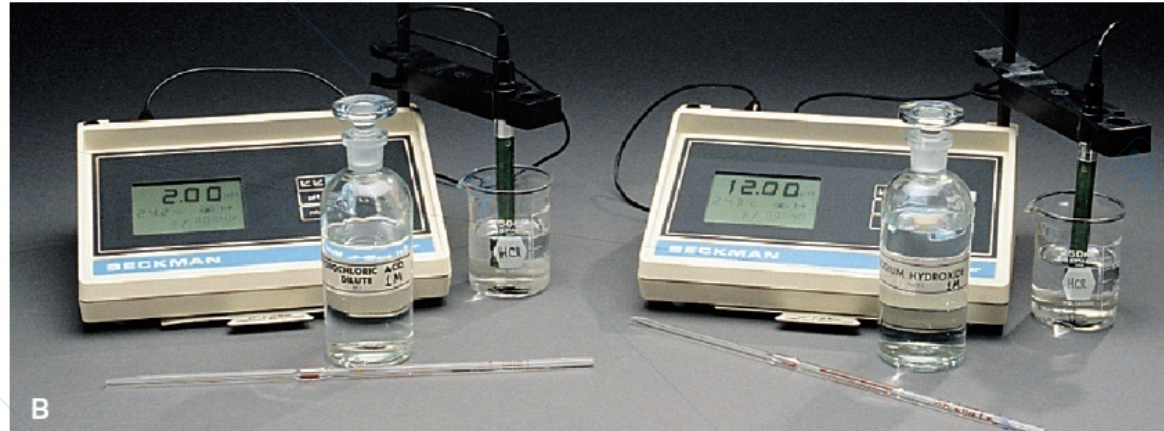
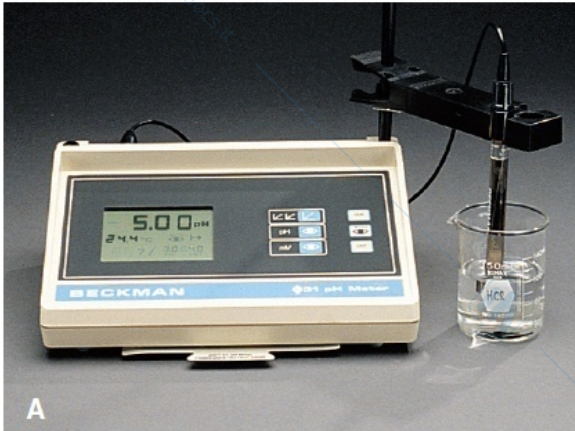


# Tampone acido-base

**Un tampone acido-base è una soluzione che limita le variazioni di pH derivanti dall'aggiunta di un acido o di una base.**

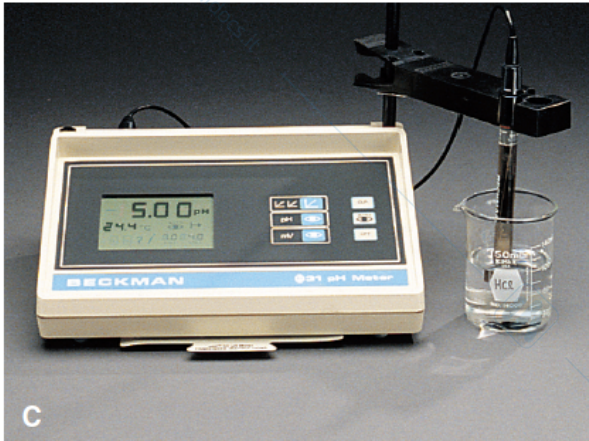
**Un tampone acido-base è costituito da una soluzione contenente *un acido debole e la sua base coniugata, o una base debole e il suo acido coniugato.***



Un campione di 100 mL di una soluzione diluita di HCl viene portato a pH 5,00.

Dopo l'aggiunta di 1 mL di HCl 1 M (a sinistra) o di NaOH 1 M (a destra) si ha un'elevata variazione di pH.

# L'effetto dell'aggiunta di un acido o di una base a una soluzione tamponata



Si porta a pH 5,00 un campione di 100 mL di una soluzione tampone costituita mescolando  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (un acido debole) 1 M con  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (che produce la sua base coniugata,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 1 M.

Dopo l'aggiunta di 1 mL di  $\text{HCl}$  1 M (a sinistra) o di  $\text{NaOH}$  1 M (a destra) la variazione di pH è trascurabile.

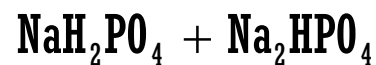
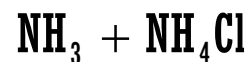
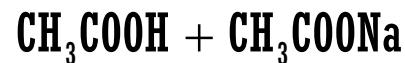
# Tampone acido-base

Le soluzioni tampone sono soluzioni che si oppongono alla variazione del proprio pH provocata da perturbazioni esterne

- **addizione di acidi**
- **addizione di basi**
- **diluizione**

Sono sistemi tampone

- ❖ **Acido debole + suo sale**
- ❖ **Base debole + suo sale**
- ❖ **Due sali di acido debole poliprotico**



# Come funziona?

**Il ruolo di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  consiste nel costituire un serbatoio capace di contrastare le offese basiche dall'esterno**

**Il ruolo di  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  o  $\text{NH}_3$  o  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  consiste nel costituire un serbatoio capace di contrastare le offese acide dall'esterno**

# Tampone acido acetico-acetato

I tamponi funzionano attraverso un meccanismo noto come *l'effetto ione a comune*.



L'aggiunta di acetato aggiunto alla soluzione di acido acetico, l'equilibrio viene spostato a sinistra. L'acetato è uno ione *a comune*



La presenza di acetato riduce la percentuale di dissociazione dell'acido e, contemporaneamente, la presenza di acido acetico sposta a sinistra l'equilibrio di basicità dello ione acetato

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{iniz}}$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{agg}}$	% Dissociazione*	pH
0,10	0,00	1,3	2,89
0,10	0,050	0,036	4,44
0,10	0,10	0,018	4,74
0,10	0,15	0,012	4,92

$$* \% \text{ Dissociazione} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{diss}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{iniz}}} \times 100$$

Le componenti del tampone (HA e A<sup>-</sup>) consumano *piccole quantità* di ioni OH<sup>-</sup> o H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> aggiunti dall'esterno *spostando la posizione dell'equilibrio*.



Gli ioni OH<sup>-</sup> aggiunti reagiscono con CH<sub>3</sub>COOH spostando l'equilibrio a destra.

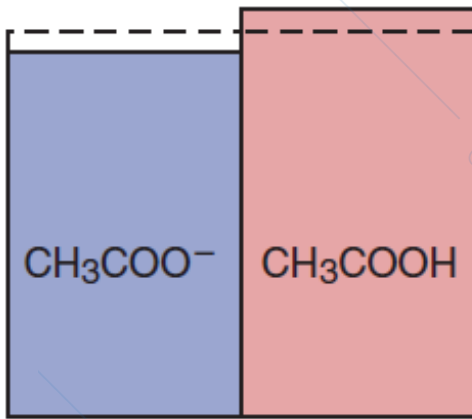


Gli ioni H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> aggiunti reagiscono con CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> spostando l'equilibrio a sinistra.

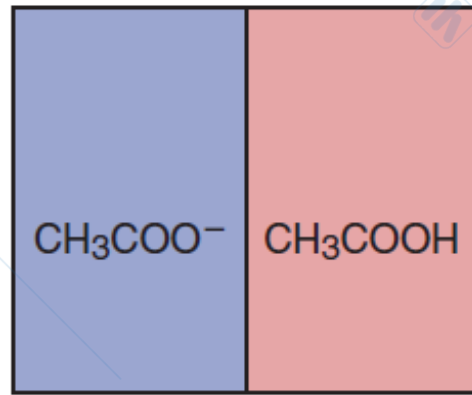
***Gli ioni aggiunti hanno poco effetto sul pH perché sono consumati dall'una o dall'altra componente del tampone.***

# Come funziona un tampone

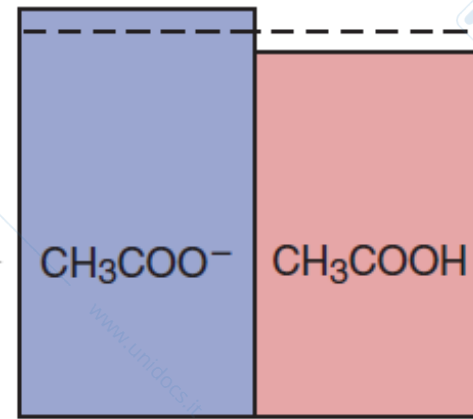
Tampone dopo l'aggiunta di  $\text{H}_3\text{O}^+$



Tampone con uguali  
concentrazioni di acido  
e base coniugata



Tampone dopo l'aggiunta di  $\text{OH}^-$



Si consideri il pH di una soluzione contenente un acido debole, HA, ed un suo sale solubile, NaA.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Poiché  $K_a$  è costante,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  dipende dal *rapporto delle concentrazioni delle componenti del tampone*.

Se  $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$  aumenta,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  aumenta, se invece  $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$  diminuisce,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  diminuisce

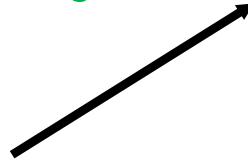
$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \left( \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$

## Equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$$

# Tampone ammoniacca-ammonio

**REAGISCE CON GLI ACIDI**



**REAGISCE CON LE BASI**

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{NH}_4^+] \cong C_{\text{sale}}$$

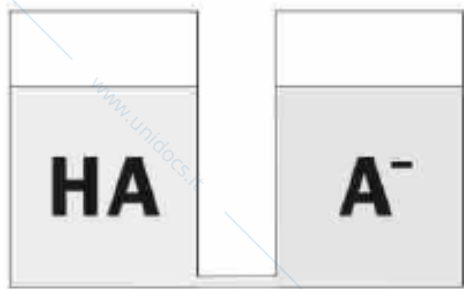
$$[\text{NH}_3] \cong C_{\text{base}}$$

$$K_b = \frac{C_{\text{sale}}[\text{OH}^-]}{C_{\text{base}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b C_{\text{base}}}{C_{\text{sale}}}$$

$$\text{pOH} = -\log_{10} \frac{C_{\text{base}} K_b}{C_{\text{sale}}} = \text{p}K_b - \log_{10} \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{sale}}}$$

# La migliore soluzione tampone possibile



Se la coppia coniugata è presente in uguale concentrazione, la soluzione tampone si dice **PERFETTA** e tampona al pH

$$\text{pH} = \text{pK}_a \quad \text{o} \quad \text{pOH} = \text{pK}_b$$

Si possono tuttavia preparare soluzioni tampone in cui la coppia coniugata si trova a diversa concentrazione, purché non si vada oltre i limiti 10:1 e 1:10



$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1 \quad \text{o} \quad \text{pOH} = \text{pK}_b \pm 1$$

# PREPARAZIONE DI SOLUZIONI TAMPONE

Una volta stabilito a quale pH si desidera tamponare la soluzione, si sceglie il sistema acido-base tale che

$$\text{pH} \cong \text{pK}_a$$

$$\text{pOH} \cong \text{pK}_b$$

Ad es. per tamponare una soluzione a pH 5 si deve scegliere un acido

$$K_a \cong 1 \times 10^{-5}$$

Oppure una base

$$K_b \cong 1 \times 10^{-9}$$

## Ammettiamo di aver scelto il sistema acido acetico/acetato

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1,8 \times 10^{-5} / 1 \times 10^{-5}$$

$$1.8 = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow \quad \text{Questo valore determina il pH}$$

$$[\text{A}^-] = 1,8 \text{ M} \quad [\text{HA}] = 1,0 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = 0,9 \text{ M} \quad [\text{HA}] = 0,5 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = 0,18 \text{ M} \quad [\text{HA}] = 0,10 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = 0,09 \text{ M} \quad [\text{HA}] = 0,05 \text{ M}$$

**POTERE o CAPACITA'  
TAMPONANTE**

Le quantità presenti (in moli) determinano le quantità massime di acidi o basi che posso aggiungere senza alterare la natura della soluzione tampone

# Potere tamponante

**Il *potere tamponante* è una misura della “forza” del tampone, cioè della sua capacità di mantenere pressoché invariato il pH dopo l’aggiunta di un acido o di una base forte.**

***Più concentrate* sono le componenti del tampone, *maggiore* è il potere tamponante.**

***Più vicine* sono le concentrazioni delle componenti del tampone, *maggiore* è il potere tamponante.**

***Un tampone ha il massimo potere tamponante quando le concentrazioni delle componenti sono uguali.***

# POTERE TAMPONANTE

Via via che l'acido e la base di una soluzione tampone vengono consumati (dall'aggiunta di acidi o basi forti) si ha una riduzione della capacità tampone della soluzione.

Quando tutto l'acido debole è consumato, allora ***il tampone non è più in grado di neutralizzare le basi forti.***

Quando tutta la base debole è consumata, ***allora il tampone non neutralizza più gli acidi forti.***

Quindi le quantità assolute di acido e base deboli presenti nel tampone definiscono i limiti della sua capacità tamponante. Normalmente è bene non neutralizzare più dell'80 –90 % di queste due specie:

# Campo di tamponamento

**Il *campo di tamponamento* è il campo di pH in cui il tampone agisce efficacemente.**

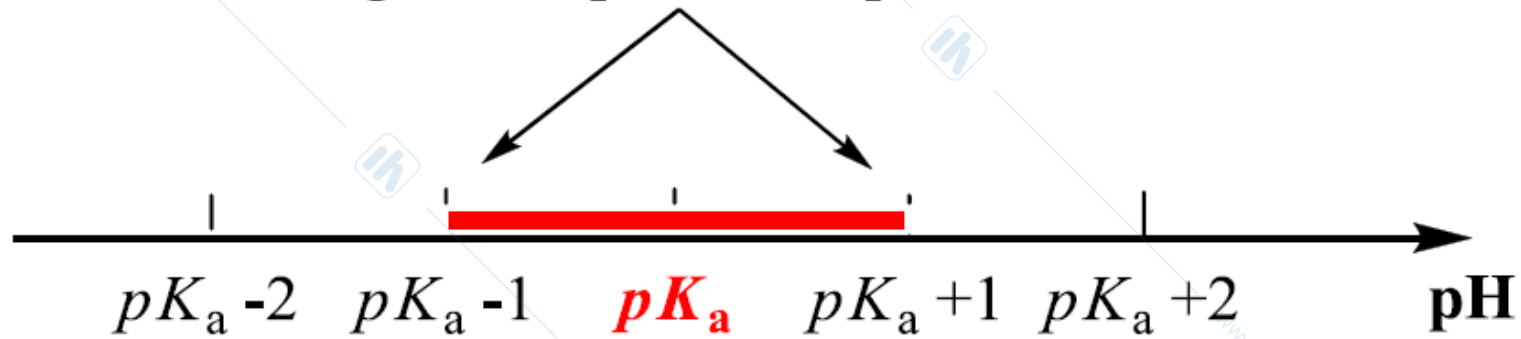
**Il campo di tamponamento dipende dal rapporto tra le concentrazioni delle componenti.**

**Più il rapporto  $\frac{[HA]}{[A^-]}$  è vicino a 1, più efficace è il tampone**

**Se  $[A^-]/[HA]$  è maggiore di 10 o minore di 0,1 – ovvero una componente è 10 volte più concentrata dell'altra – si ha una scarsa azione tamponante. Poiché  $\log 10 = 1$ , *i tamponi hanno un campo di tamponamento utilizzabile entro 1 unità di pH ( $pK_a \pm 1$ ) dal valore di  $pK_a$  della componente acida.***

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

*migliore capacità tamponante*



$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

# Metodi di preparazione di un tampone

**Acido debole (HA)**

Titolare con NaOH  
 $HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$   
 per sistemare  
 $\frac{[HA]}{[A^-]}$   
 a dare

**Base debole (B)**

Titolare con HCl  
 $B + H^+ \longrightarrow BH^+$   
 per sistemare  
 $\frac{[BH^+]}{[B]}$   
 a dare

**Metodi indiretti**

**Acido debole (HA) e sale (NaA)**

Mescolare HA e  $A^-$  a dare

**Metodo diretto**

**pH desiderato**

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

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[BH^+]}{[B]}$$

$$= \frac{K_w}{K_b} \frac{[BH^+]}{[B]}$$

**Base debole (B) e sale (BHCl)**

Mescolare B e  $BH^+$  a dare

**Metodo diretto**

**Sale di acido debole (NaA)**

Titolare con HCl  
 $A^- + H^+ \longrightarrow HA$   
 per sistemare  
 $\frac{[HA]}{[A^-]}$   
 a dare

**Metodi indiretti**

**Sale di base debole (BHCl)**

Titolare con NaOH  
 $BH^+ + OH^- \longrightarrow B + H_2O$   
 per sistemare  
 $\frac{[BH^+]}{[B]}$   
 a dare

# 5 COSE DA SAPERE SUI TAMPONI

## 1. Cosa è un tampone?

È una soluzione formata da:

- un acido debole e la sua base coniugata
- Una base debole e il suo acido coniugato

## 2. A cosa serve un tampone?

A mantenere il pH inalterato di una soluzione dopo l'aggiunta di piccole quantità acidi o basi.

## 3. Come si calcola il pH di un tampone?

Applicando la formula di Henderson Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$$

## 4. Come si prepara un tampone?

Acido Debole + sale contenente la base coniugata => Aggiungendo una base forte ad un acido debole

Base Debole + sale contenente l'acido coniugato => Aggiungendo un acido forte ad una base debole

## 5. Da cosa dipende il potere tamponante di una soluzione tampone?

Dalla concentrazione dell'acido e della base presenti nel tampone. Il potere tampone è maggiore quanto le concentrazioni dell'acido e della base sono uguali e quando la loro concentrazione è elevata.

### Alcuni sistemi tampone usati comunemente in laboratorio

acido debole	base coniugata	$K_A$ (M)	intervallo di pH utile
acido acetico $\text{CH}_3\text{COOH}$	ione acetato $\text{CH}_3\text{COO}^-$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	3.7–5.8
ione diidrogeno fosfato $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	ione idrogeno fosfato $\text{HPO}_4^{2-}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	6.2–8.2
ione idrogeno carbonato $\text{HCO}_3^-$	carbonato $\text{CO}_3^{2-}$	$4.8 \cdot 10^{-11}$	9.3–11.3
ione idrogeno fosfato $\text{HPO}_4^{2-}$	ione fosfato $\text{PO}_4^{3-}$	$3.6 \cdot 10^{-13}$	11.3–13.3