



Tampão

Química Analítica Avançada

Profa. Márcia Veiga

Solução tampão



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

Considerando que $[\text{HA}] = C_a$ e $[\text{A}^-] = C_s$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]C_s}{C_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right)$$

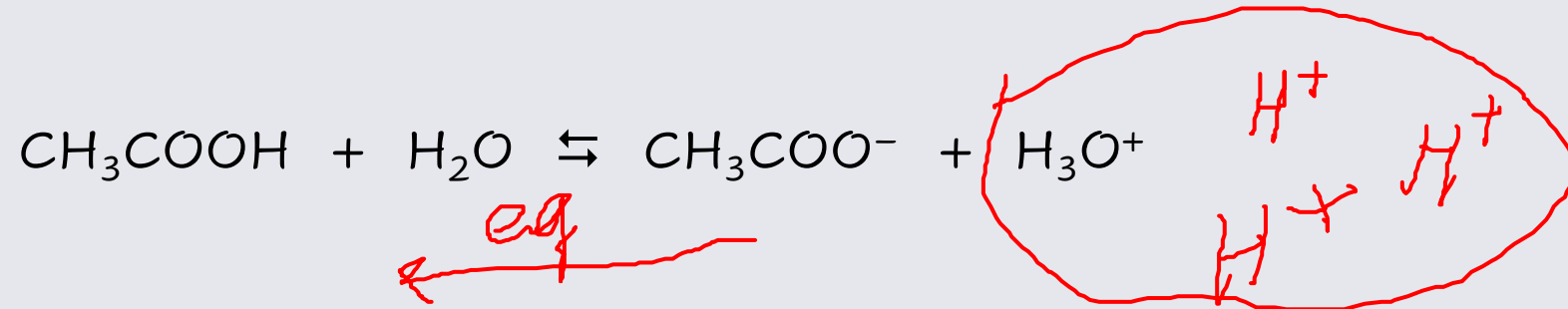
Henderson-Hasselbalch

Para o tampão hipotético preparado com uma solução 0,1 M de ácido acético e 0,1 M de acetato de sódio:

$$pH = -\log 1,8 \times 10^{-5} + \log \frac{0,1}{0,1}$$

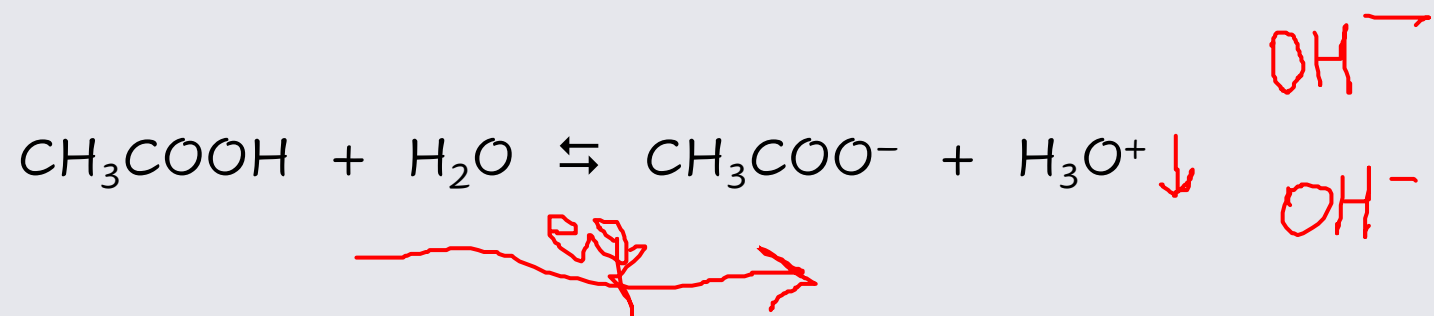
$$pH = 4,74 = pK_a$$

Considerando agora, a adição de 5 mL de HCl 0,1 M a 100 mL da solução tampão:



$$pH = 4,74 + \log \frac{95}{105} = 4,70$$

Considerando a adição de 5 mL de NaOH 0,1 M a 100 mL da solução tampão:



$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{105}{95} = 4,78$$

O pH não deve variar por diluição da solução tampão com água

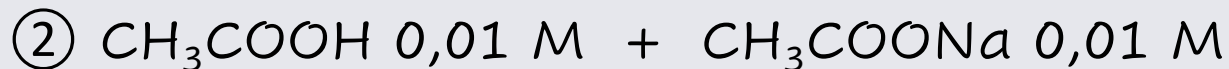
O pH de uma solução tampão deve variar muito pouco com a temperatura.

Capacidade do tampão em resistir a variação de pH:

a) É maior quando a relação C_s/C_a ou C_s/C_b é igual a unidade.



$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,0001}{0,01} = 2,74$$



$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,01}{0,01} = 4,74$$



$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,01}{0,0001} = 6,74$$

Com a adição de 0,5 mL de NaOH 0,01 M a cada uma das soluções (volume tampão = 100 mL):

Dentro de um limite tolerável, o tampão será mais resistente a variações do pH quanto maior for a concentração do Ca e Cs

(em soluções mais concentradas, a elevada força iônica provoca desvios acentuados dos coeficientes de atividade em relação à unidade).

① CH_3COOH 0,1 M + CH_3COONa 0,1 M

Adição de 0,5 mL de HCl 0,1 M

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{99,5}{100,5} = 4,736$$

② CH_3COOH 0,001 M + CH_3COONa 0,001 M

Adição de 0,5 mL de HCl 0,1 M

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{50}{150} = 4,26$$

① $\Delta\text{pH} = 0,004$

② $\Delta\text{pH} = 0,48$

As concentrações das espécies (para ácido-base conjugado) podem ser visualizadas em função do pH da solução.

$$C_T = C_{CH_3COOH} + C_{CH_3COONa} \quad (1)$$

Por definição, a fração da concentração total do ácido que permanece não dissociado é

$$\alpha_0 = \frac{[CH_3COOH]}{C_T} \quad (2)$$

Fração dissociada

$$\alpha_1 = \frac{[CH_3COO^-]}{C_T} \quad (3)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

Os coeficientes alfa dependem apenas da $[H_3O^+]$ e K_a e são independentes da C_T .

Derivando expressões para α_0 :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (4)$$

$$[CH_3COO^-] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[H_3O^+]} \quad (5)$$

C_T de ácido acético

$$C_T = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \quad (6)$$

Substituindo (5) em (6)

$$C_T = [CH_3COOH] + K_a \frac{[CH_3COOH]}{[H_3O^+]}$$

$$C_T = [CH_3COOH] \left(\frac{K_a}{[H_3O^+]} + 1 \right)$$

$$C_T = [CH_3COOH] \left(\frac{K_a + [H_3O^+]}{[H_3O^+]} \right)$$

$$\frac{[CH_3COOH]}{C_T} = \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]}$$

De acordo com a equação 2:

$$\alpha_0 = \frac{[CH_3COOH]}{C_T} = \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} \quad (7)$$

Derivando para α_1 :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{K_a} \quad (8)$$

Substituindo (8) em (6)

$$C_T = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{K_a} + [CH_3COO^-]$$

$$C_T = [CH_3COO^-] \left(\frac{1 + [H_3O^+]}{K_a} \right)$$

$$C_T = [CH_3COO^-] \left(\frac{K_a + [H_3O^+]}{K_a} \right)$$

$$\alpha_1 = \frac{[CH_3COO^-]}{C_T} = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$