

SOLUZIONI TAMPONE

Sono chiamate **soluzioni tampone** quelle soluzioni il cui **pH non tende a variare sensibilmente sia all'aggiunta di acidi che all'aggiunta di basi.**

Hanno marcata proprietà tampone le soluzioni acquose in cui è presente un acido debole (HA) e la sua base coniugata (A⁻, sotto forma ad es. di sale) oppure una base debole B ed il suo acido coniugato HB⁺, a concentrazioni pressoché uguali.



1

POTERE TAMPONE

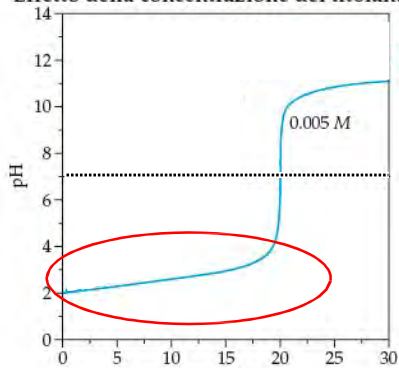
Il **potere tampone β** di una soluzione, è la misura della **variazione della concentrazione della base che provoca lo spostamento dpH del pH della soluzione.**

$$\beta = \frac{dC_b}{\text{dpH}}$$

$$\left(\beta = -\frac{dC_a}{\text{dpH}} \right)$$

2

Effetto della concentrazione del titolante



$$\frac{\text{dpH}}{dC_b} = \frac{1}{\beta} \approx 0 \Leftrightarrow$$

$$\beta = \frac{dC_b}{\text{dpH}} \text{ è grande}$$



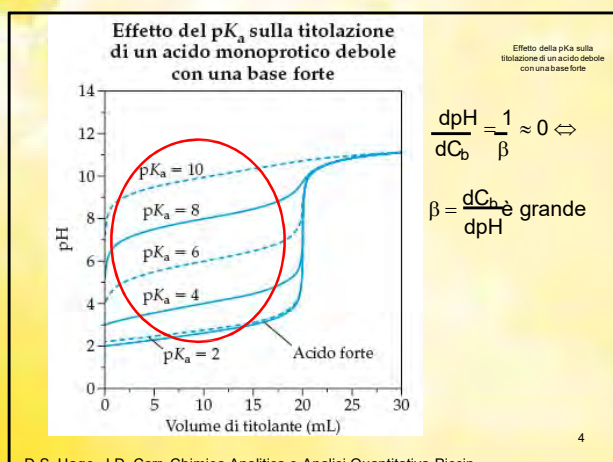
ΔC_b grande

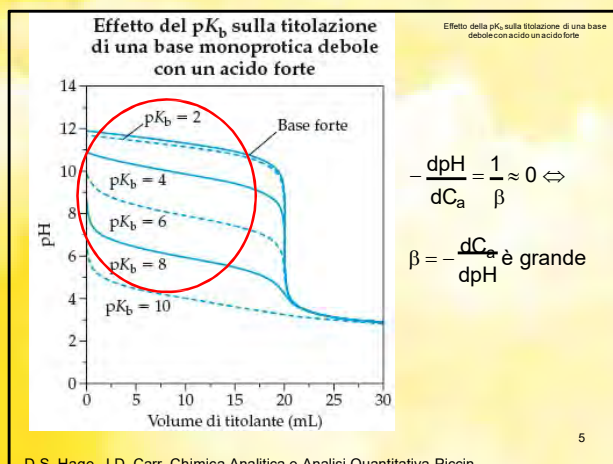
ΔpH piccolo

Titolazione di HCl 0.01M: volume di NaOH (mL)

3

D.S. Hage, J.D. Carr, Chimica Analitica e Analisi Quantitativa, Piccin





Equazione di Henderson - Hasselbach
acido debole + sale con base forte

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

1. Nella regione di potere tampone massimo
2. Se le concentrazioni delle specie coinvolte non sono troppo piccole ($C > 10^{-3}M$)
3. Per calcolare il pH di una soluzione tampone costituita da un acido debole e da un suo sale con una base forte

**Equazione di Henderson - Hasselbach
base debole + sale con acido forte**

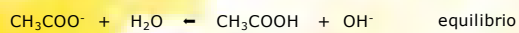
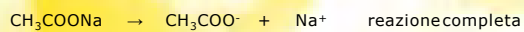
$$pH = pK_w - pK_b - \log \frac{[sale]}{[base]}$$

1. Nella regione di potere tampone massimo
2. Se le concentrazioni delle specie coinvolte non sono troppo piccole ($C > 10^{-3}M$)
3. Per calcolare il pH di una soluzione tampone formata da una base debole e da un suo sale con un acido forte

7

**ACIDO DEBOLE + suo SALE con base forte
CH₃COOH + CH₃COONa**

Che specie sono presenti in soluzione?



BILANCIO DI MASSA

$$C_a + C_s = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

BILANCIO DI CARICA

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-]$$

8

$[Na^+] = C_s$

BILANCIO DI CARICA

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-]$$

$$[CH_3COO^-] = C_s + [H^+] - [OH^-]$$

Da queste ricavo la concentrazione dello ione acetato

BILANCIO DI MASSA

$$C_a + C_s = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

...e da queste ricavo la concentrazione dell'acido acetico

$$[CH_3COOH] = C_a + C_s - C_s - [H^+] + [OH^-] = C_a - \{[H^+] - [OH^-]\}$$

..posso quindi risolvere il problema della stima del pH usando l'equazione della K_a

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+] \cdot \left\{ \frac{C_s + [H^+] - [OH^-]}{C_a} \right\}}{C_a - \{[H^+] - [OH^-]\}}$$

9

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

Se $[H^+] \gg [OH^-]$
 $[OH^-]$ può essere trascurato
 e si ricava

$$K_a = \frac{[H^+] \oplus \{C_s + [H^+]\}}{C_a \ominus [H^+]}$$

se C_a e $C_s \gg [H^+]$ $\textcircled{\oplus} K_a = \frac{[H^+] \oplus C_s}{C_a}$

$$K_a \oplus C_a = [H^+] \oplus C_s$$

$$K_a \oplus C_a = [H^+]$$

$$C_s$$

$$pK_a + \text{Log} \frac{C_s}{C_a} = pH$$

10

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a} \Leftrightarrow [H^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{C_s}$$

La concentrazione di ioni H^+ di una soluzione contenente un acido debole a concentrazione C_a e la sua base coniugata in forma di sale alla concentrazione C_s , dipende solo dal rapporto tra le concentrazioni molari di questi soluti.

Se valgono le approssimazioni che hanno portato a ricavare questa relazione, allora il pH è indipendente dalla diluizione della soluzione.

11

Nel caso di una soluzione tampone preparata da una base B in presenza dell'acido coniugato debole BH^+ avente costante di dissociazione K_a , l'equazione che si può ricavare è

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Oppure in termini di $[OH^-]$ e pOH

$$[OH^-] = \frac{K_b \cdot C_b}{C_s} \Leftrightarrow pOH = pK_b + \log \frac{C_s}{C_b}$$

12

Equazioni di Henderson-Hasselbach

Se valgono le approssimazioni I) di operare nella regione di potere tampone massimo e II) di avere in soluzione concentrazioni delle specie coinvolte non troppo piccole ($C > 10^{-3}$ M), allora il pH delle soluzioni tampone può essere calcolato usando queste relazioni semplificate.

Tampone acido debole e base coniugata

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

$$pH = pK_a + \log C_s/C_a$$

Tampone base debole e acido coniugato

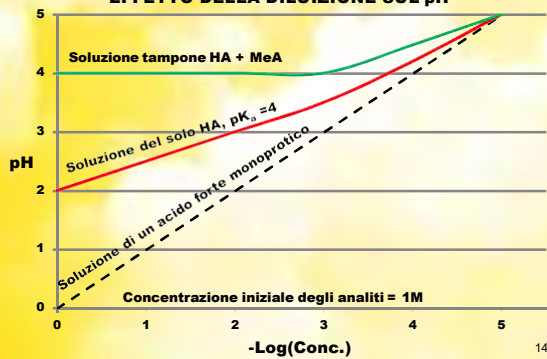
$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$$

$$pOH = pK_b + \log C_s/C_b$$

13

PROPRIETÀ DELLE SOLUZIONI TAMPONE

EFFETTO DELLA DILUIZIONE SUL pH



14

EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI ACIDI O BASI

CH_3COOH è un acido debole ($K_a \sim 10^{-5}$)

La aggiunta alla soluzione di un suo sale (CH_3COO^-), sposta l'equilibrio di dissociazione verso sinistra.



CH_3COO^- è la base debole di un acido debole ($K_b \sim 10^{-9}$).

La presenza in soluzione di CH_3COOH , sposta a sinistra l'equilibrio



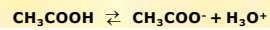
Aggiunta di acidi alla soluzione tampone \nearrow aumenta la concentrazione di ioni H^+ , ma questi reagiscono con CH_3COO^-
 $CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$

Aggiunta di basi alla soluzione tampone \nearrow aumenta la concentrazione di ioni OH^- e questi neutralizzano CH_3COOH
 $CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$

15

L'effetto netto di queste reazioni è che il pH rimane quasi costante

Calcolo del pH di una soluzione di acido acetico e sodio acetato (1M)



Quantità iniziale (M):	1	1	-
Quantità reagita/formata (M):	-x	+x	+x
Quantità all'equilibrio (M):	1-x	1+x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

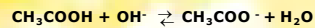
$$[\text{H}^+] = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{1-x}{1+x} \quad \text{si trascura } x \text{ rispetto a } 1$$

$$[\text{H}^+] = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \textcircled{\text{pH}} = 4.74$$

$x = 1.8 \cdot 10^{-5}$ è trascurabile rispetto a 1? Sì, perchè $0.000018 < 0.05$

16

Calcolo del pH determinato da una aggiunta di idrossido di sodio tale da introdurre in soluzione 0.02 moli/L di ioni OH⁻



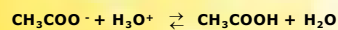
Conc iniziale (M):	1	-	1
Conc aggiunta (M):		0.02	
Conc variata (M):	-0.02	-0.02	0.02
Conc dopo neutralizz. (M):	0.98	-	1.02

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

$$[\text{H}^+] = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{0.98}{1.02} = 1.7 \cdot 10^{-5} \quad \textcircled{\text{pH}} = 4.77$$

17

Calcolo del pH determinato da una aggiunta di HCl tale da introdurre in soluzione 0.02 moli/L di ioni H₃O⁺.



Conc iniziale (M):	1	-	1
Conc aggiunta (M):		0.02	
Conc variata (M):	-0.02	-0.02	0.02
Conc dopo neutralizz (M):	0.98	-	1.02

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

$$[\text{H}^+] = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1.02}{0.98} = 1.9 \cdot 10^{-5} \quad \textcircled{\text{pH}} = 4.72$$

18

Soluzione tampone di acido acetico e acetato di sodio 1M
(CH₃COOH/CH₃COONa), pH 4.74

+NaOH 0.02 moli/L ↘ pH 4.77

+ HCl 0.02 moli/L ↘ pH 4.72

19

Calcolo del pH di una soluzione di NH₃ 0.2M e
NH₄Cl 0.3M (K_a = 5.7·10⁻¹⁰)



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Leftrightarrow K_a \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 5.7 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0.3}{0.2} = 8.55 \cdot 10^{-10} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 9.07$$

20

Verifichiamo se i conti tornano facendo il calcolo con la
equazione di Henderson-Hasselbach per una soluzione tampone
costituita da una base debole (NH₃) in presenza di un suo sale
con un acido forte (NH₄⁺, K_a = 5.7·10⁻¹⁰).

$$\text{p}K_b = \text{p}K_w - \text{p}K_a \Leftrightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5.7 \cdot 10^{-10}} = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_s}{C_b}$$

$$C_s = 0.3\text{M}, C_b = 0.2\text{M}$$

$$\text{p}[\text{OH}^-] = -\text{Log}(1.17 \cdot 10^{-5}) + \text{Log}(0.3/0.2) = 4.93$$

$$\text{pH} = 9.07$$

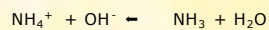
Verifica che il risultato dato da equazione K_a sia compatibile con quello dato da HH

21

Calcolare la variazione di pH che si ha in una soluzione di 400 mL di NH_3 0.2M e NH_4Cl 0.3M ($K_a = 5.7 \cdot 10^{-10}$) in seguito alla aggiunta di

- a) una aliquota da 100 mL di NaOH 0.05M;
b) una aliquota da 100 mL di HCl 0.05M.

a) Il pH iniziale calcolato era 9.07. L'aggiunta di NaOH trasforma parte di NH_4^+ in NH_3



Conc. iniziale (moli):	0.12	-	0.08
	$(0.3/1000) \times 400$		$(0.2/1000) \times 400$
Conc. aggiunta (moli):		$5 \cdot 10^{-3}$	
Conc. variata (moli):	$-5 \cdot 10^{-3}$	$-5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Dopo neutralizz.(moli):	0.115	-	0.085

22

Le concentrazioni finali di NH_3 e NH_4^+ sono a questo punto da riferire al Volume totale di soluzione realizzato: $V_{\text{tot}} = 0.5\text{L}$

$$[\text{NH}_3] = n_{\text{NH}_3} / V_{\text{tot}} \text{ (mol/L)} = (0.085 / 0.5) = 0.170\text{M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = (0.115 / 0.5) = 0.230\text{M}$$

Dalla relazione $K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$ ricavo quindi la $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$K_a \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow 5.7 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0.230}{0.170} = 7.71 \cdot 10^{-10} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.71 \cdot 10^{-10} \rightarrow \text{pH} = 9.11$$

$$\Delta \text{ variazione di pH} = 9.11 - 9.07 = 0.04$$

23

b) L'aggiunta di HCl trasforma parte di NH_3 della soluzione tampone in NH_4^+ secondo l'equilibrio



Le $[\text{NH}_3]$ e $[\text{NH}_4^+]$ dopo l'aggiunta di HCl sono

$$[\text{NH}_3] = (400 \cdot 0.2 - 100 \cdot 0.05) / 500 = 0.150\text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = (400 \cdot 0.3 + 100 \cdot 0.05) / 500 = 0.250\text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = (5.7 \cdot 10^{-10} \cdot 0.25) / 0.15 = 9.5 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9.02$$

$$\text{Variazione di pH} = 9.02 - 9.07 = -0.05$$

24

Una soluzione che contiene una coppia coniugata acido-base mostra in generale variazioni di pH più modeste dell'acqua pura. La caratteristica di una soluzione tampone di mantenere costante il proprio pH è direttamente correlata alla concentrazione totale delle specie che formano la coppia acido-base tampone e al loro rapporto di concentrazione.

Negli esempi illustrati, la variazione di pH della soluzione tampone è di 0.04-0.05 unità di pH. L'aggiunta della stessa quantità di una base forte a una soluzione non tamponata, avrebbe fatto aumentare il pH fino a 12 con una variazione di pH di 2.93 unità. L'aggiunta di un acido forte, invece, avrebbe abbassato il pH di almeno 7 unità.

25

Le soluzioni tampone possono essere preparate in modo da controllare il pH di una soluzione in un intervallo di valori di pH definito dalla relazione di Henderson-Hasselbach

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

Per ogni variazione del rapporto C_s/C_a pari ad una potenza di 10, il pH cambia di un'unità

C_s / C_a	pH
100/1	$pK_a + 2$
10/1	$pK_a + 1$
1/1	pK_a
1/10	$pK_a - 1$
1/100	$pK_a - 2$

26

Tamponi di uso comune in Chimica Analitica

Acido/Base coniugata	pKa	Intervallo pH
Acido formico / Formiato HCOOH / HCOO ⁻	3.75	2.8 - 4.6
Acido Acetico / Acetato CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	4.75	3.6 - 5.6
Acido citrico / Citrato C ₆ H ₈ O ₇ / C ₆ H ₇ O ₇ ⁻	3.10	3 - 6.2
Diidrogenofosfato / Idrogenofosfato H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻	7.21	5.8 - 8.0
Acido bórico / Tetraborato H ₃ BO ₃ / B ₄ O ₇ ²⁻	9.24	7.0 - 9.2
Ammonio / Ammoniaca NH ₄ ⁺ / NH ₃	9.25	8.3 - 9.2
Idrogenocarbonato / Carbonato HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	10.25	9.2 - 11.0
Idrogenofosfato / Fosfato HPO ₄ ⁻ / PO ₄ ²⁻	12.32	11.0 - 12.0

27

La capacità di un tampone dipende non solo dalla concentrazione totale dei due componenti del tampone, ma anche dal loro rapporto di concentrazione.

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

28

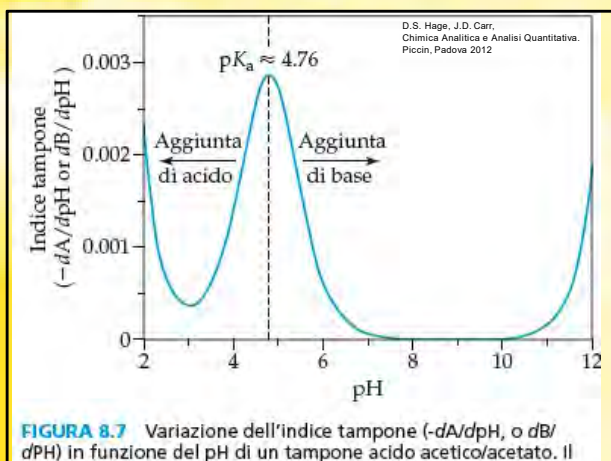


FIGURA 8.7 Variazione dell'indice tampone ($-dA/dpH$, o dB/dpH) in funzione del pH di un tampone acido acetico/acetato. Il

A una soluzione 0.1M di NH_3 si aggiunge NH_4Cl in quantità tale da avere pH 9.0. Supponendo trascurabile la variazione di volume, calcolare la concentrazione di ione ammonio nella soluzione finale ($pK_{bNH_3} = 4.4$).

La relazione che interessa è

$$pOH = pK_b + \log \frac{C_s}{C_b} \quad \text{Sono noti tutti i termini tranne } C_s = [NH_4^+]$$

All'equilibrio pH = 9, quindi è immediato ricavare che

$$pOH = 14 - 9 = 5$$

E dunque posso ricavare C_s

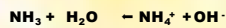
$$5 = 4.4 + \log(C_s/0.1)$$

$$5 = 4.4 + (\log C_s - \log 0.1)$$

$$\log C_s = 5 - 4.4 + \log 0.1 = 5 - 4.4 - 1 = -0.4$$

$$C_s = 10^{-0.4} = 0.39 = 0.4 \text{ M} \quad \therefore C_s = [NH_4^+] = [NH_4Cl] = 0.4 \text{ M}^{30}$$

2) Si poteva cominciare considerando l'equilibrio generato in acqua dalla base debole, l'ammoniaca, di cui è data la pK_b

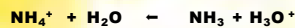


$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-4.4} = 3.98 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+] \cdot 10^{-5}}{0.1} = 3.98 \cdot 10^{-5} \Leftrightarrow [\text{NH}_4^+] = 0.4 \text{ M}$$

31

3) Si poteva cominciare considerando l'equilibrio generato in acqua dall'acido debole, lo ione ammonio, perché data la $pK_b = 4.4$, si può ricavare la pK_a e da questa la $[\text{NH}_4^+]$.



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14 - 4.4 = 9.6$$

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-9.6} = 2.5 \cdot 10^{-10}$$

$$pH = 9 \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}$$

quindi se sostituisco questi dati nella equazione della K_a ho

$$2.5 \cdot 10^{-10} = \frac{0.1 \cdot 10^{-9}}{[\text{NH}_4^+]} \Leftrightarrow [\text{NH}_4^+] = \frac{0.1 \cdot 10^{-9}}{2.5 \cdot 10^{-10}} = 0.4 \text{ M}$$

32

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

1) Si può usare l'equazione di Henderson - Hasselbach

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

$$pH = 4.7 + \log(0.13/0.1) = 4.7 + \log(1.3) = 4.7 + 0.1 = 4.8$$

2) Si può ricavare la $[\text{H}^+]$ dalla K_a

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

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4.7} = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot 0.13}{0.1} = 2 \cdot 10^{-5} \Leftrightarrow [\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0.1}{0.13} = 1.5 \cdot 10^{-5} \Leftrightarrow pH = 4.8$$

33

A 250mL di una soluzione di 0.10M di acido formico (pK_a 3.7) si aggiungono 3.00 g di formiato di potassio.

Nell'ipotesi di una variazione di volume nulla, calcolare il pH della soluzione finale ($PM_{\text{formiato di potassio}} = 84.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Calcolo la concentrazione molare del formiato di potassio

$$n_{\text{HCOOK}} = 3.00 \text{ g} / 84.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 3.57\cdot 10^{-2} \text{ moli}$$

$$C_{\text{HCOOK}} = (3.57\cdot 10^{-2} \text{ mol} / 250\text{mL}) \cdot (1000\text{mL/L}) = 0.143\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (M)}$$

A questo punto posso usare l'equazione di Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{C_s}{C_a} = 3.7 + \text{Log} \frac{0.143}{0.10} = 3.9$$

34

Calcolare quale valore assume il pH della soluzione preparata come visto nel precedente esercizio se si aggiungono 10mL di una soluzione di KOH 0.075M.

$$[\text{HCOOH}] = 0.10\text{M}, n_{\text{HCOOH}} = 0.10\text{moli/L} \cdot 0.250\text{L} = 0.025 \text{ mol}$$

$$[\text{HCOOK}] = 0.143 \text{ M}, n_{\text{HCOOK}} = 0.143\text{moli/L} \cdot 0.250\text{L} = 0.036 \text{ mol}$$

$$\text{Alla soluzione sono aggiunte } n_{\text{KOH}} = 0.075\text{moli/L} \cdot 0.010\text{L}$$

$$= 7.5\cdot 10^{-4} \text{ moli di base forte}$$

e queste reagiscono neutralizzando l'acido debole, HCOOH.

L'acido è in eccesso: all'equilibrio la composizione è

$$n'_{\text{HCOOH}} = 0.025 - 7.5\cdot 10^{-4} = 0.02425 \text{ moli}$$

$$n'_{\text{HCOOK}} = 0.036 + 7.5\cdot 10^{-4} = 0.03675 \text{ moli}$$

$$\text{Quindi } pH = 3.7 + \log(0.03675/0.02425) = 3.9$$

35

Calcolare il pH della soluzione ottenuta mescolando 50.0mL di NH_4OH 1.5M con 150mL di NH_4Cl 0.60M (pK_{b,NH_3} 4.4). Calcolare che pH ha la soluzione se si aggiungono 50mL di HCl 0.060M.

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_i = 1.5 \text{ M}, n(\text{NH}_4\text{OH}) = 1.5\text{moli/L} \cdot 0.050\text{L} = 0.075 \text{ mol}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_i = 0.60 \text{ M}, n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.60 \cdot 0.150 = 0.09 \text{ mol}$$

$$V_{\text{totale}} = 50.0 \text{ mL} + 150 \text{ mL} = 200\text{mL} = 0.2\text{L}$$

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

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

Il pH della soluzione iniziale si calcola dalla equazione di

$$\text{Henderson-Hasselbach } pOH = pK_b + \text{Log}(C_s/C_b)$$

$$pOH = 4.4 + \text{Log}(0.45/0.375) = 4.5$$

$$pH = 14 - 4.5 = 9.5$$

36

Alla soluzione tampone $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ a pH 9.5 sono aggiunte $n(\text{HCl}) = (0.050 \text{ L} \cdot 0.060 \text{ mol/L}) = 0.003 \text{ mol}$ di HCl, e queste reagiscono con la base debole NH_4OH .

$n(\text{NH}_4\text{OH}) = 0.075 \text{ mol}$ NH_4OH è in eccesso rispetto ad HCl e quindi il pH finale deve risultare superiore a 7.

La composizione della soluzione dopo l'aggiunta di HCl è:

$$n'(\text{NH}_4\text{OH}) = 0.075 - 0.003 \text{ mol} = 0.072 \text{ mol}$$

$$n'(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.09 + 0.003 \text{ mol} = 0.093 \text{ mol}$$

A questo punto usando l'equazione di Henderson-Hasselbach

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log(C_a/C_b) \text{ si ottiene}$$

$$\text{pOH} = 4.4 + \log(0.093 / 0.072) = 4.5$$

$$\text{e quindi } \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 4.5 = 9.5$$

37

A 0.5L di una soluzione 0.1M di CH_3COOH (pK_a 4.7) e 0.5M di CH_3COONa si aggiungono 400mL di HCl 1M.

Calcolare il pH della soluzione finale.

$$\text{Volume finale della soluzione} = 0.5 + 400 \text{ mL} \cdot (10^{-3} \text{ L/mL}) = 0.9 \text{ L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{finale}} = 0.5 \text{ L} \cdot 0.1 \text{ M} / 0.9 \text{ L} = 0.055 \text{ M}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = (0.1 / 1000) \cdot 500 = 0.05 \text{ moli}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = (0.05 / 1000) \cdot 1000 = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{finale}} = 0.5 \text{ L} \cdot 0.5 \text{ M} / 0.9 \text{ L} = 0.278 \text{ M}$$

$$[\text{HCl}]_{\text{finale}} = 0.4 \text{ L} \cdot 1.0 \text{ M} / 0.9 \text{ L} = 0.444 \text{ M}$$

L'acido forte aggiunto è in eccesso rispetto alla base debole presente nel tampone. Quindi il pH sarà determinato dall'eccesso di $[\text{H}^+]$ introdotto in soluzione con HCl.

$$[\text{H}^+]_{\text{finale}} = 0.444 - 0.278 \text{ M} = 0.166 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 0.78$$

38

Calcolare i volumi delle soluzioni I e II necessari per preparare 10mL di una soluzione tampone a pH 5 avente concentrazione di CH_3COONa finale 1M.

Soluzione I: CH_3COOH 2M (K_a $1.8 \cdot 10^{-5}$)

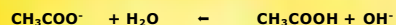
Soluzione II: CH_3COONa 2M.

Reazioni ed equilibri coinvolti nella preparazione:

1) Solubilizzazione completa dell'acetato di sodio



2) Idrolisi del sale di un acido debole con una base forte



$$K_b = [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_w / K_a = 10^{-14} / 1.8 \cdot 10^{-5} = 0.55 \cdot 10^{-9}$$

L'incognita è la concentrazione finale (all'equilibrio) di CH_3COOH realizzata non solo per idrolisi, ma soprattutto per l'aggiunta di acido debole alla soluzione per ottenere una soluzione tampone:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = x$$

39

$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 0.55 \cdot 10^{-9}$
Da questa, siccome $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$ e $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 \text{ M}$, posso ricavare la $[\text{CH}_3\text{COOH}] = x$:

$$x \cdot 10^{-9} / 1 = 0.55 \cdot 10^{-9} \Rightarrow x = 0.55 \text{ M}$$

Quindi il problema ora è ricondotto al calcolo a) del volume della soluzione di acetato di sodio 2M che diluito in 10mL darà una soluzione tampone a concentrazione 1M e b) del volume della soluzione 2M di acido acetico che devo diluire in 10mL di soluzione tampone finale in modo t.c. sia $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.55 \text{ M}$.

a) Calcolo del volume V_x di sodio acetato 2M: $n_f = n_i$
 $M_f \cdot V_f = M_i \cdot V_i$ e so che $V_f = 10 \text{ mL} = 0.01 \text{ L}$
 $1 \text{ M} \cdot 0.01 \text{ L} = 2 \text{ M} \cdot V_x \text{ L} \Rightarrow 0.005 \text{ L} = x$

40

a) Calcolo del volume V_y di acido acetico 2M: $n_f = n_i$
 $M_f \cdot V_f = M_i \cdot V_i$ e so che $M_i = 2 \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = M_f = 0.55 \text{ M}$, $V_f = 10 \text{ mL} = 0.01 \text{ L}$
 $0.55 \text{ M} \cdot 0.01 \text{ L} = 2 \text{ M} \cdot V_y \text{ L} \Rightarrow 0.00275 \text{ L} = V_y$

Attenzione! La somma dei due volumi però non è 10mL, infatti
 $V(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0.005 \text{ L} = 5 \text{ mL}$

$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.00275 \text{ L} = 2.75 \text{ mL}$

$V_{\text{totale}} = 7.75 \text{ mL}$ si porta al volume finale richiesto con acqua.

Per preparare la soluzione tampone richiesta, occorrono 5 mL di soluzione I di sodio acetato 2M e 2.75 mL di soluzione II di acido acetico 2M, e quindi si porta al volume finale richiesto di 10 mL con 2.25mL di acqua.

41

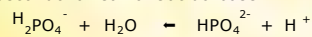
Sistemi tampone di acidi diprotici

Un tampone formato da un acido diprotico è trattato come un tampone formato da un acido monoprotico tenendo presenti le osservazioni fatte sugli equilibri di specie che scambiano più di un protone.

42

Determinare quanto idrogenofosfato di sodio diidrato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PM 177.99 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e quanto diidrogenofosfato di potassio (KH_2PO_4 , PM 136.09 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) occorrono per preparare 1 L di una soluzione tampone a pH 7 avente una concentrazione totale di fosfato pari a 0.2M. $K_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ è $1.5 \cdot 10^{-7}$.

La coppia coniugata acido-base è costituita da H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} in equilibrio secondo la reazione acido-base



governata dalla

$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 1.5 \cdot 10^{-7}$$

43

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \Leftrightarrow \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

a pH = 7 si ha $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ e quindi

$$\frac{1.5 \cdot 10^{-7}}{10^{-7}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 1.5$$

Inoltre deve valere la condizione data per la preparazione della soluzione tampone :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.2\text{M}$$

A questo punto ho 2 equazioni e 2 incognite e posso calcolare

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.12\text{M} \text{ e } [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.08\text{M}$$

44

Calcolate le concentrazioni dei due componenti della soluzione tampone espresse in moli/L, si deve moltiplicare per il PM (in g/mole) che, in questo caso poiché il volume finale della soluzione è di 1L, dà i g di ciascun sale da pesare.

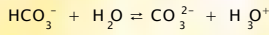
$$Q(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0.08 \frac{\text{moli}}{\text{L}} \cdot 136.09 \frac{\text{g}}{\text{mole}} = 10.89 \text{ g}$$

$$Q(\text{HPO}_4^{2-}) = 0.12 \frac{\text{moli}}{\text{L}} \cdot 177.99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 21.36 \text{ g}$$

45

Calcolare quanti grammi di Na_2CO_3 bisogna aggiungere a 1.5L di NaHCO_3 0.2M, per ottenere una soluzione tampone a $\text{pH} = 10$. $K_a(\text{HCO}_3^-) = 4.7 \cdot 10^{-11}$.

Per il tampone $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$ l'equilibrio che interessa è



$$K_a = 4.7 \cdot 10^{-11} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\text{pH} = 10 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-10}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = K_a \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = (4.7 \cdot 10^{-11}) \cdot (0.2) / 10^{-10} = 0.094 \text{ M}$$

0.094 moli /L \approx 0.141 moli in 1.5 L

$$0.141 \text{ moli} \times \text{PM}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (105.97) = 14.94 \text{ g}$$

46

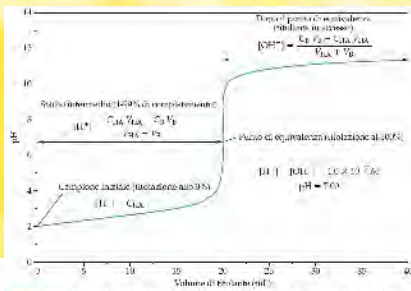


FIGURA 12.12. Equazioni per la previsione dello scolorimento nella titolazione di un acido monoprotico forte con una base forte in ambiente acquoso. Queste equazioni si riferiscono al pH della soluzione della soluzione di un acido forte con una base forte. Sono anche corrette per i punti di equivalenza dell'acido se si sceglie il punto di equivalenza come il punto di riferimento. Tutti i termini utilizzati in queste equazioni sono definiti nel testo.

DAVID S. HAGE - JAMES D. CARR
**CHIMICA ANALITICA E
ANALISI QUANTITATIVA**

47

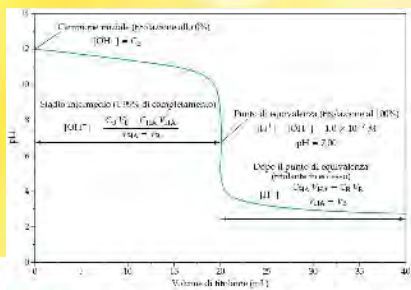


FIGURA 12.13. Equazioni per la previsione della risposta nelle titolazioni di una base monoprotica forte con un acido forte in ambiente acquoso. Queste equazioni si riferiscono al pH della soluzione della soluzione di un acido forte con una base forte. Sono anche corrette per i punti di equivalenza dell'acido se si sceglie il punto di equivalenza come il punto di riferimento. Tutti i termini utilizzati in queste equazioni sono definiti nel testo.

DAVID S. HAGE - JAMES D. CARR
**CHIMICA ANALITICA E
ANALISI QUANTITATIVA**

48

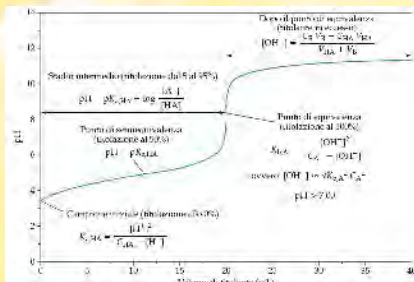


FIGURA 11.14. Esacordi per la predizione delle risposte alla titolazione di un acido mono-base debole. A) con una base forte in ambiente acido. Le potenze di cui si formano queste equazioni sono le stesse di quelle in Figura 12. 2 per la titolazione di un acido forte con una base forte. Tutti i termini utilizzati in queste equazioni sono definiti nel testo.

49

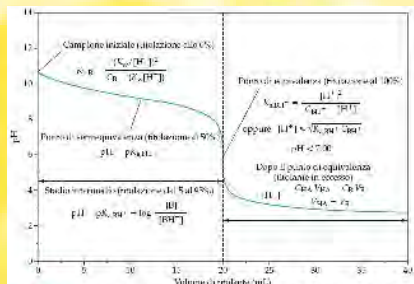


FIGURA 11.15. Esacordi per la predizione delle risposte nella titolazione di una base mono-base debole con un acido forte in ambiente acido. La titolazione di un acido forte con una base forte è lo stesso fatto nella Figura 12. 2 per la titolazione di un acido forte con una base forte. Tutti i termini nelle equazioni in queste equazioni sono definiti nel testo.

50

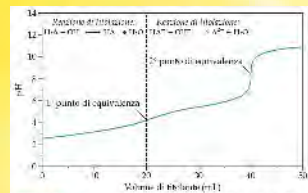


FIGURA 11.16. Come ottenuta per la titolazione di 40.0 ml di acido Etilico con un acido debole, dopo cui a questa soluzione 0.0100 M di etilico soluzione include il titolare di sodio a concentrazione 0.00200 M.

51
