

14

Idrolisi

Soluzioni di Sali in acqua

PH di soluzioni saline

Soluzioni di più sostanze acido-base

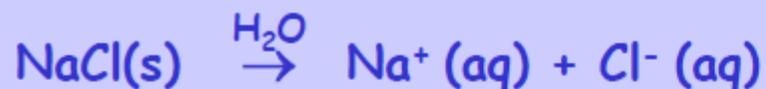
Soluzioni Tampone

Tamponi fosfato

Soluzioni di Sali in acqua

Un sale deriva dalla reazione di neutralizzazione di un acido e di una base in soluzione acquosa.

In soluzione acquosa i sali sono dissociati negli ioni costituenti:



Abbiamo visto che nella teoria di Brønsted e Lowry anche gli ioni possono comportarsi da acidi o da basi, in particolare se sono gli acidi o le basi coniugati di basi o acidi deboli, rispettivamente. Ioni che sono i coniugati di acidi o basi forti invece non hanno proprietà basiche o acide.

Coppie acidi e basi coniugate (1)

Acido forte		Base debolissima	
Acido iodidrico	HI	I ⁻	Ione ioduro
Acido perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Ione perclorato
Acido bromidrico	HBr	Br ⁻	Ione bromuro
Acido cloridrico	HCl	Cl ⁻	Ione cloruro
Acido solforico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Ione bisolfato
Acido clorico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	Ione clorato
Acido nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	Ione nitrato
<i>Ione idronio</i>	H ₃ O ⁺	H ₂ O	<i>Acqua</i>
Ione bisolfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ione solfato
Acido fluoridrico	HF	F ⁻	Ione fluoruro
Acido nitroso	HNO ₂	NO ₂ ⁻	Ione nitrito
Acido acetico	CH ₃ COOH	CH ₃ CO ₂ ⁻	Ione acetato

Coppie acidi e basi coniugate (2)

Acido acetico	CH_3COOH	CH_3CO_2^-	Ione acetato
Acido carbonico	H_2CO_3	HCO_3^-	Ione bicarbonato
Acido solfidrico	H_2S	HS^-	Ione solfidrato
Ione ammonio	NH_4^+	NH_3	Ammoniaca
Acido cianidrico	HCN	CN^-	Ione cianuro
Ione bicarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Ione carbonato
Ione metilammonio	CH_3NH_3^+	CH_3NH_2	Metilammina
<i>Acqua</i>	H_2O	OH^-	<i>Ione ossidrile</i>
Ammoniaca	NH_3	NH_2^-	Ione ammido
Idrogeno	H_2	H^-	Ione idruro
Metano	CH_4	CH_3^-	Ione metiluro
Ione ossidrile	OH^-	O^{2-}	Ione ossido

Acido debolissimo

Base forte

Se abbiamo una soluzione di NaCl, poiché gli ioni costituenti sono i coniugati di un **acido forte** (HCl) e di una **base forte** (NaOH), Na⁺ e Cl⁻ non hanno alcuna tendenza ad accettare o donare protoni all'acqua



La soluzione risulterà quindi **neutra**.

Consideriamo ora una soluzione ottenuta sciogliendo **NH₄Cl** in acqua



Mentre lo ione Cl⁻ è stabile in acqua, lo ione **NH₄⁺** è l'**acido coniugato della base debole NH₃** è quindi in grado di cedere un protone all'acqua secondo la reazione:





La soluzione risulterà dunque **acida**.

La reazione tra NH_4^+ e H_2O fondamentale non è diversa dalle altre reazioni acido-base. Tuttavia una reazione tra uno ione e l'acqua viene detta reazione di idrolisi. Si dice allora che **lo ione ammonio si idrolizza** (a differenza dello ione cloruro).

Quando sciogliamo in acqua del cianuro di sodio, **NaCN**:



in questo caso lo ione Na^+ è stabile, mentre **lo ione CN^- è la base coniugata dell'acido cianidrico HCN**, è quindi in grado di accettare un protone dall'acqua secondo la reazione:



la soluzione risulta dunque **basica**. Lo ione cianuro si idrolizza.

Se entrambi gli ioni del sale sono i coniugati di una acido e di una base debole, la soluzione risulterà acida o basica a seconda se lo ione acido è più forte di quello basico (la base coniugata del catione è più debole dell'acido coniugato dell'anione) o viceversa.

Ricapitolando per **idrolisi** si intende la reazione di uno ione con l'acqua per dare l'acido coniugato ed un ossidrile (anione di un acido debole quale CN^-) o la base coniugata e un idrogenione (catione di una base debole quale NH_4^+).

Poiché i sali possono essere considerati come il prodotto di reazioni di neutralizzazione possiamo anche classificare il loro comportamento in base all'acido e alla base da cui provengono

sale da acido forte-base forte
sale da acido forte-base debole
sale da acido debole-base forte
sale da acido debole-base debole

neutra

acida

basica

{ acida se $K_a > K_b$
basica se $K_b > K_a$

pH di una soluzione salina

Consideriamo ad esempio di voler calcolare il pH di una soluzione di NaCN. Per prima cosa serve la K_b della reazione di idrolisi dello ione CN^- :



$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

Le costanti basiche di anioni di acidi deboli (così come le costanti acide di cationi di basi deboli, quale NH_4^+) non sono normalmente riportate in tabella perché sono strettamente legate alle costanti acide degli acidi deboli corrispondenti.

In tutti i casi, per una coppia acido-base coniugati si ha:

$$K_a K_b = K_w$$

Per esempio, per la coppia $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

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

$$K_a K_b = \frac{\cancel{[\text{NH}_4^+]}[\text{OH}^-]}{\cancel{[\text{NH}_3]}} \frac{\cancel{[\text{NH}_3]}[\text{H}_3\text{O}^+]}{\cancel{[\text{NH}_4^+]}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Esiste dunque una semplice relazione tra K_b per CN^- e la K_a per l'acido coniugato HCN; si ha infatti:



Dalla regola di combinazione delle costanti di equilibrio si ha:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Da cui
$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

A esempio, sapendo che l'HCN ha $K_a = 4,9 \times 10^{-10}$ si ricava la K_b dello ione CN^-

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,9 \times 10^{-10}} = 2,0 \times 10^{-5}$$

La stessa relazione vale ovviamente per gli acidi coniugati di basi deboli.

A esempio, sapendo che NH_3 ha $K_b=1.8 \times 10^{-5}$ si ricava la K_a dello ione NH_4^+

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

A questo punto il calcolo del pH di una soluzione salina in cui uno dei due ioni idrolizza è del tutto analogo a quello visto per calcolare il pH di una soluzione di un acido o una base debole.

Esempio: calcolare il pH di una soluzione 0,050M di NH_4Cl sapendo che per NH_3 $K_b=1,8 \times 10^{-5}$

Il cloruro d'ammonio si dissocia nei due ioni costituenti



La concentrazione dello ione ammonio sarà quindi uguale a quella di NH_4Cl , cioè 0,05M

Lo ione ammonio si comporta come un acido debole e il pH di una sua soluzione 0,05 M si calcola esattamente come visto per un qualsiasi acido debole.

L'unica differenza è che il problema non dà il K_a dell'ammonio, ma solo della sua base coniugata, l'ammoniaca, ma questo può essere calcolato immediatamente dalla relazione:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$



conc. iniziale	0.050	0	~0
variazioni	-x	+x	+x
<hr/>			
conc. equilibrio	0.050-x	x	x

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad 5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.050 - x}$$

$$x \ll 0.050$$

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.050}$$

$$x = \sqrt{(5.6 \times 10^{-10}) \times 0.050} = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[H_3O^+] = x = 5.3 \times 10^{-6}$$

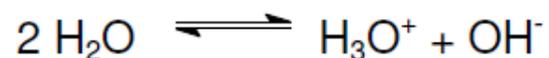
$$[NH_3] = x = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[NH_4^+] = 0.050 - x \cong 0.050$$

$$\text{pH} = -\log(5.3 \times 10^{-6}) = 5,3 \quad \text{pH} < 7 \quad \text{acida}$$

Calcolare il pH in una soluzione 1 M di CH_3COONa , sapendo che per l'acido acetico $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$.

La soluzione completa prevederebbe l'impostazione di un sistema 4 equazioni - 4 incognite



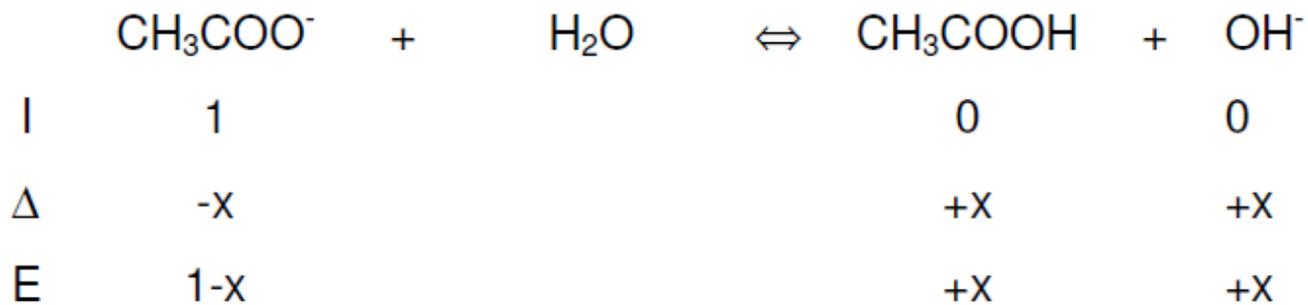
i) costante di equilibrio di CH_3COOH $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

ii) prodotto ionico dell'acqua $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

iii) bilancio di massa $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_A = 1 \text{ M}$

iv) elettroneutralità $[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$

La soluzione semplificata considera che tutti gli ioni OH^- provengono dall'idrolisi dello ione acetato, ovvero trascuriamo quelli provenienti dalla dissociazione dell'acqua. Ciò è sicuramente vero per $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ non basse.

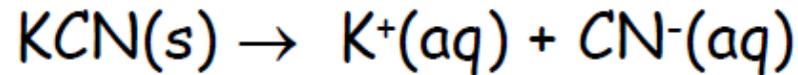


$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = 5.68 \times 10^{-10}$$

$$5.68 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x)}{(1-x)}$$

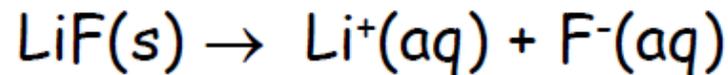
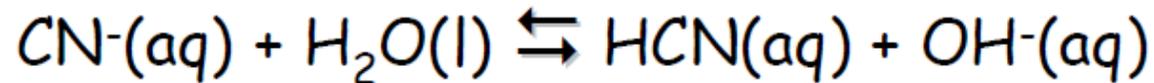
$$\text{da cui } x = [\text{OH}^-] = 2.38 \times 10^{-5}, \text{pH} = 9.377$$

Idrolisi



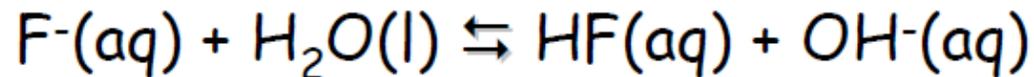
HCN acido debole

KOH base forte



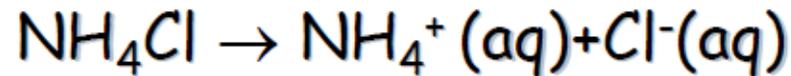
HF acido debole...

LiOH base forte



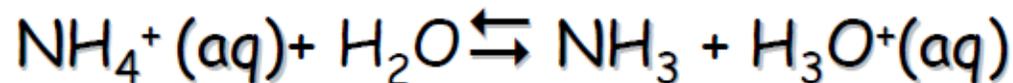
il pH sarà debolmente basico in entrambi questi casi

Idrolisi



NH_3 base debole

HCl acido forte

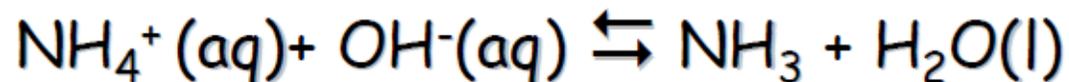


$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} =$$

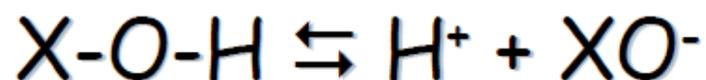
$$= K_w \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = K_w / K_b \approx 10^{-9}$$

il pH sarà debolmente acido

notare che $K_a \neq 1/K_b \approx 10^5$



Struttura e forza di acidi e basi: idrossiacidi ed idrossidi



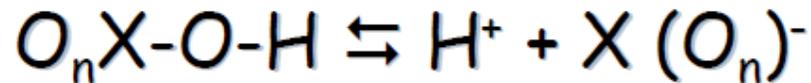
X (atomo o gruppo di atomi) più elettronegativo di H (N, S, P, Cl, Br etc.): X-O-H è tendenzialmente acido o anfotero.

Sostituenti elettronegativi stabilizzano l'anione rispetto alla forma indissociata.

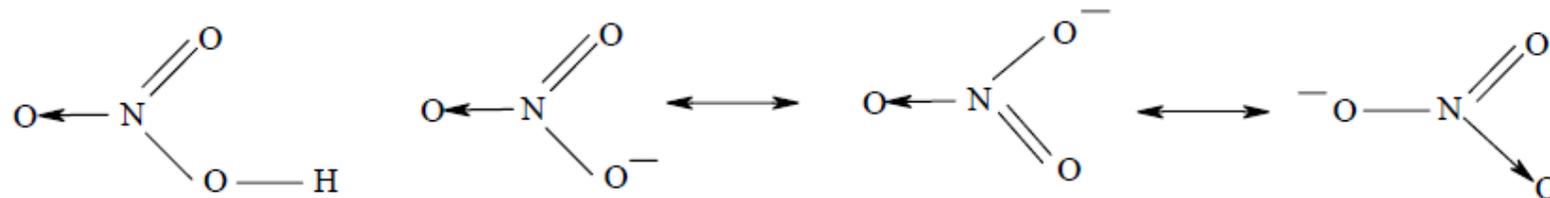
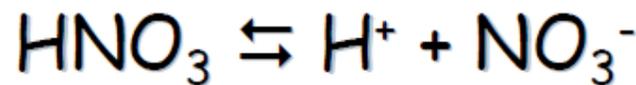
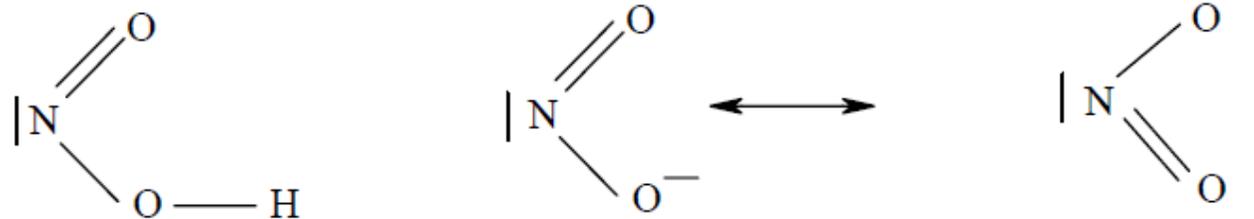
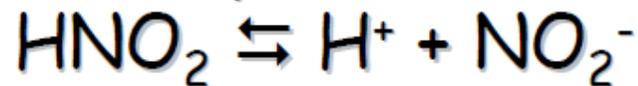


X (atomo o gruppo di atomi) meno elettronegativo di H (Al, Na, Li etc): X-O-H è tendenzialmente una base

Struttura e acidità: ossiacidi



L'aumento del numero di ossigeni fa crescere la forza acida. *Ossigeni aggiuntivi* e il fatto che posso scrivere più forme di risonanza per l'anione che per l'acido stabilizzano l'anione rispetto alla forma indissociata.



Soluzioni di più sostanze acido-base

Soluzione acido forte-acido debole

Es: acido cloridrico e acido acetico in acqua

In soluzione l'acido forte è completamente dissociato, indipendentemente dalla presenza dell'acido debole:



L'equilibrio che coinvolge l'acido debole invece, già fortemente spostato verso l'acido indissociato, visto l'aumento della concentrazione di ioni H_3O^+ , per il principio di Le Chatelier sarà ancora più spostato verso i reagenti (effetto dello **ione comune**).



Di conseguenza, a meno di non avere concentrazioni molto piccole di acido forte rispetto all'acido debole, si può pensare che la quantità di H_3O^+ nella soluzione finale derivi tutta dalla dissociazione del solo acido forte e il pH della soluzione si calcola come se solo questo fosse presente in soluzione.

Soluzione base forte-base debole

Es: idrossido di sodio e ammoniaca acetico in acqua

In soluzione la base forte è completamente dissociata, indipendentemente dalla presenza della base debole:



L'equilibrio che coinvolge la base debole invece, già fortemente spostato verso la base indissociato, visto l'aumento della concentrazione di ioni OH^- , per il principio di Le Chatelier sarà ancora più spostato verso i reagenti (effetto dello ione comune).



Di conseguenza, a meno di non avere concentrazioni molto piccole di base forte rispetto alla base debole, si può pensare che la quantità di OH^- nella soluzione finale derivi tutta dalla dissociazione della sola base forte e il pH della soluzione si calcola come se solo questa fosse presente in soluzione.

Soluzioni tampone

Un tampone è una soluzione che varia in maniera trascurabile il proprio pH in seguito all'aggiunta di quantità moderate di un acido o di una base forte.

Se ad un litro di acqua pura vengono aggiunte 0,01 moli di HCl il pH varia da 7 a 2 ($\text{pH} = -\log(0,01) = 2,0$), ovvero di 5 unità. L'aggiunta della stessa quantità di HCl ad un litro di soluzione tampone può far variare il pH di circa 0,1 unità.

Per questo motivo le soluzioni tampone sono molto importanti, anche a livello biologico. Per esempio il sangue è una soluzione tampone ed ha un pH di circa 7,4 e la sua funzione di trasportatore di ossigeno risulterebbe compromessa se tale valore dovesse variare.

I tamponi possono essere costituiti da:

- un acido debole e la sua base coniugata (es. HCN/CN^-)
- una base debole e il suo acido coniugato (es. $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)

Una soluzione tampone contiene quindi una coppia acido-base coniugata cioè un acido e la sua base coniugata in equilibrio fra di loro. All'aggiunta di un acido o di una base forte l'equilibrio si sposta dalla parte della base o dell'acido deboli che costituiscono il tampone "assorbendo" così l'eccesso di ioni H^+ o di OH^- .

Soluzioni tampone

Soluzioni in grado di mantenere inalterato il pH in seguito alla diluizione e all'aggiunta di moderate quantità di acido (o base) forte. Sono costituite da un acido (o una base) debole e da un suo sale in quantità paragonabili



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

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Equazione di

Henderson-Hasselbach

L'equazione di Henderson-Hasselbalch

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



L.J. Henderson
(1878– 1942)

Il pH di una soluzione tampone è controllata da due fattori:

- la forza dell'acido (espressa da K_A o pK_A)
- le quantità relative dell'acido e della base coniugata

Il pH di una soluzione tampone viene stabilita principalmente dal valore del pK_A e il controllo *fine* del pH è possibile modificando le quantità relative di base coniugata e acido.

$$\begin{aligned} \text{se } \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} > 1 &\rightarrow \text{pH} > \text{pK}_A \\ \text{se } \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} = 1 &\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A \\ \text{se } \frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} < 1 &\rightarrow \text{pH} < \text{pK}_A \end{aligned}$$

Soluzione Tampone:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.18 \text{ M}$$



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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}{0.18}$$

$$\text{pH} = 5.0$$

- soluzione di $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 \text{ M}$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0.1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [(1.8 \times 10^{-5}) \times 0.1]^{1/2} = 1.34 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 2.87$$

- soluzione di $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.18 \text{ M}$

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{0.18}$$

$$[\text{OH}^-] = [(5.6 \times 10^{-10}) \times 0.18]^{1/2} = 1.0 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-9} \quad \text{pH} = 9$$

Capacità tamponante

- Concentrazione
- Rapporto acido / base

Efficacia massima: [acido] = [base]

Intervallo: $0.1 < [\text{acido}]/[\text{base}] < 10$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{acido}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{acido}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log 10 = \text{p}K_a - 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log 1/10 = \text{p}K_a + \log 10 = \text{p}K_a + 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

• **diluizione** **[CH₃COOH] 0.1 M / [CH₃COO⁻] 0.18 M**

1:10 **[CH₃COOH] = 0.01M; [CH₃COO⁻] = 0.018M**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.01}{0.018} \cdot 1.8 \times 10^{-5} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

pH = 5.0

• **piccola aggiunta di acido forte** 0.01 moli di HCl

$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$$

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$$

[CH₃COOH] = 0.11 [CH₃COO⁻] = 0.17

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.11}{0.17} \cdot 1.8 \times 10^{-5} = 1.16 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

pH = 4.9

• **piccola aggiunta di base forte** 0.01 moli di NaOH

$$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

[CH₃COOH] = 0.09 [CH₃COO⁻] = 0.19

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.09}{0.19} \cdot 1.8 \times 10^{-5} = 0.85 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

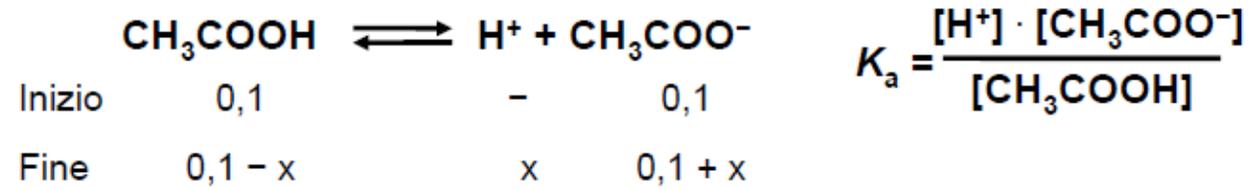
pH = 5.06

Problema

Calcolare il pH a 25 °C di una soluzione ottenuta miscelando 0,1 moli di acido acetico e 0,1 moli di acetato di potassio e aggiungendo acqua finché il volume risulta essere di 1 litro, sapendo che la K_a per l'acido acetico è $1,76 \cdot 10^{-5}$.

pH = ?

n_a 0,1 moli n_s 0,1 moli V 1 L



$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,1 - x)}{0,1 + x} \implies x = [\text{H}^+] = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Controlliamo le approssimazioni:

$$[\text{OH}^-] < 5\% [\text{H}^+] \quad \text{ca. } 10^{-9}/10^{-5} < 5/100$$

$$[\text{H}^+] < 5\% C_a \quad 1,76 \cdot 10^{-5}/0,1 < 5/100$$

$$[\text{H}^+] < 5\% C_s \quad 1,76 \cdot 10^{-5}/0,1 < 5/100$$

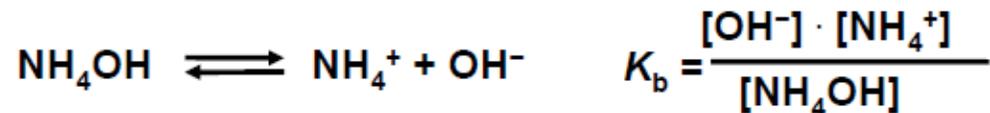
$$\text{pH} = -\log 1,76 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,25 = 4,75$$

Problema

Calcolare il pH a 25 °C di una soluzione ottenuta aggiungendo a 500 ml di NH_3 0,2 M 2,67 g di NH_4Cl , sapendo che $K_b(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

pH = ?

C_b 0,2 M 500 ml m_s 2,67 g



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot n_s}{n_b}$$

$$0,2 \text{ moli}_{\text{NH}_3} : 1000 \text{ ml} = x \text{ moli}_{\text{NH}_3} : 500 \text{ ml} \implies x \text{ moli}_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ moli}$$

$$\text{moli}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{m}{\text{PM}} = \frac{2,67}{53,49} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ moli}$$

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{0,1} \implies [\text{OH}^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-2}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{3,5 \cdot 10^{-5}} = 2,86 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 10 - \log 2,86 = 10 - 0,46 = 9,54$$

SOLUZIONI TAMPONE



Se si utilizza la formula approssimata:

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

Si può anche scrivere che:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot \frac{n_s}{V_{\text{tot}}}}{\frac{n_a}{V_{\text{tot}}}}$$

Poiché il volume totale (V_{tot}) è lo stesso, si può semplificare V_{tot} e V_{tot} .

Si potrà scrivere, quindi:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot n_s}{n_a}$$

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

Spesso il problema è l'opposto di quello visto prima: non vogliamo calcolare il pH di una soluzione tampone con concentrazioni date di acido e base coniugata, ma vogliamo preparare una soluzione tampone che abbia un particolare pH. In base a quanto detto prima, cioè che il potere tampone di una soluzione è massimo quando la concentrazione della base è paragonabile con quella dell'acido, una tale situazione si realizza quando il pK_a della coppia acido-base coniugata che si sceglie è vicino al pH voluto, aggiustando poi il corretto rapporto tra $[\text{base}]$ e $[\text{acido}]$.

Ad esempio, se vogliamo un tampone con $\text{pH}=4,9$ possiamo selezionare un acido debole con $\text{p}K_a$ più vicino possibile a tale valore:

TABLE 17.3 Ionization Constants of Some Weak Acids and Weak Bases in Water at 25 °C

	Ionization Equilibrium	Ionization Constant K	$\text{p}K$
Acid		$K_a =$	$\text{p}K_a =$
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	1.6×10^{-1}	0.80
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	1.1×10^{-2}	1.96
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	1.4×10^{-3}	2.85
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	7.2×10^{-4}	3.14
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	6.6×10^{-4}	3.18
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	1.8×10^{-4}	3.74
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	6.3×10^{-5}	4.20
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	1.9×10^{-5}	4.72
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	2.9×10^{-8}	7.54
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	6.2×10^{-10}	9.21
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	1.0×10^{-10}	10.00
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	1.8×10^{-12}	11.74



Il valore di 4,9 si ottiene poi cambiando il rapporto tra $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ e $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione tampone che contiene CH_3COOH 0,10M e CH_3COONa (acetato di sodio) 0,20M. Il K_a dell'acido acetico è 1.7×10^{-5}

In soluzione acquosa il sale acetato di sodio dissocia



per cui la soluzione è 0.20M in CH_3COO^- (la base)

Il pK_a dell'acido acetico è:

$$\text{pK}_a = -\log 1,7 \times 10^{-5} = 4,77$$

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbalch si ha:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.77 + \log \frac{0.20}{0.10} = \\ &= 4.77 + \log 2 = 4.77 + 0.30 = 5.07 \end{aligned}$$

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione tampone che contiene NH_3 0.10M e NH_4Cl 0.20M sapendo che per NH_3 è $K_b=1.8 \times 10^{-5}$

In soluzione acquosa il sale cloruro di ammonio dissocia



per cui la soluzione è 0.20M in NH_4^+ (l'acido).

Dobbiamo innanzitutto ricavare il K_a dell'acido coniugato NH_4^+ che è

$$K_a = K_w / K_b = 1.0 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Si applica poi l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = -\log(5.6 \times 10^{-10}) + \log \frac{0.1}{0.2} = \\ &= 9.25 + \log 0.5 = 9.25 - 0.30 = 8.95 \end{aligned}$$

Esempio: Calcolare il rapporto fra la concentrazione di acido acetico e di ione acetato necessari per preparare una soluzione tampone con pH 4,9. Il pK_a dell'acido acetico è 4,77

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach si ha:

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acido]} \quad 4,9 = 4,77 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,9 - 4,77 = 0,13$$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{0,13} = 1,35 \quad [CH_3COO^-] = 1,35 \times [CH_3COOH]$$

Ad esempio se in un litro di soluzione mettiamo 1,0 moli di acido acetico, dobbiamo aggiungere 1,35 moli di acetato di sodio (in pratica non si può aggiungere lo ione acetato da solo ma un suo sale con una base forte quale NaOH)

Esercizio: Calcolare il pH di una soluzione tampone costituita da CH_3COOH 0.5 M e CH_3COONa 0.5 M. Calcolare inoltre come varia il pH di tale soluzione se a 400 mL di tampone vengono aggiunti:

- a) 50 mL di una soluzione di HCl 0.5 M
 - b) 80 mL di una soluzione di NaOH 0.5 M
- K_a per $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$

Il pH della soluzione tampone può essere calcolato considerando l'equilibrio che coinvolge la coppia acido-base coniugata del tampone:

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
Inizio	0.5				0.5		/
Reazione	- x				x		x
Equilibrio	(0.5 - x)				(0.5 + x)		x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.5 + x) \times x}{(0.5 - x)}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.5 + x) \times}{(0.5 - x)}$$

Per semplicità si assume che la concentrazione x sia trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale dell'acido e della base coniugata.

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.5) \times}{(0.5)} \longrightarrow x = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{trascurabile rispetto a 0.5}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

Notare che il pH della soluzione di un tampone dipende dal valore della K_a dell'acido e dal rapporto tra la concentrazione dell'acido e della base coniugata:

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

Quando le concentrazioni dell'acido e della base coniugata sono uguali (come in questo caso), $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ e il pH del tampone corrisponde alla $\text{p}K_a$ dell'acido.

a) Come varia il pH a seguito dell'aggiunta di 50 mL di HCl 0.5 M a 400 mL di tampone?

L'HCl è un acido forte completamente dissociato in acqua. La sua concentrazione iniziale è:

$$[\text{HCl}]_0 = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.05 \times 0.5}{0.45} = 0.055$$

	$\text{HCl}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	→	$\text{Cl}^-_{(aq)}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
Inizio	0.055				/		/
Reazione	-0.055				0.055		0.055
Fine	/				0.055		0.055

L' H_3O^+ prodotto dall'acido viene consumato dalla base del tampone (reazione completa)

Le concentrazioni iniziali della coppia acido-base del tampone dopo l'aggiunta di HCl sono diminuite per l'effetto di diluizione:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.4 \times 0.5}{0.45} = 0.444$$

	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	→	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Inizio	0.444		0.055		0.444		
Reazione	-0.055		-0.055		0.055		
Fine	0.389		/		0.499		

A seguito di questa reazione, l'acido aggiunto è stato consumato e le concentrazioni della coppia acido-base coniugata del tampone si sono modificate leggermente. Come conseguenza anche il pH sarà leggermente diverso:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.499}{0.389} = 2.31 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2.31 \times 10^{-5}) = 4.63$$

b) Come varia il pH a seguito dell'aggiunta di 80 mL di NaOH 0.5 M a 400 mL di tampone?

NaOH è una base forte completamente dissociata in acqua. La sua concentrazione iniziale è:

$$[\text{NaOH}]_b = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.08 \times 0.5}{0.48} = 0.083$$

	$\text{NaOH}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightarrow	$\text{Na}_{(aq)}^+$	+	$\text{OH}_{(aq)}^-$
Inizio	0.083				/		/
Reazione	-0.083				0.083		0.083
Fine	/				0.083		0.083

L' OH^- prodotto dalla base viene consumato dall'acido del tampone (reazione completa)

Le concentrazioni iniziali della coppia acido-base del tampone dopo l'aggiunta di NaOH sono diminuite per l'effetto di diluizione:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.4 \times 0.5}{0.48} = 0.417$$

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	\rightarrow	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Inizio	0.417		0.083		0.417		
Reazione	-0.083		-0.083		0.083		
Fine	0.334		/		0.5		

A seguito di questa reazione, la base aggiunta è stata consumata e le concentrazioni della coppia acido-base coniugata del tampone si sono modificate leggermente. Come conseguenza anche il pH sarà leggermente diverso:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.334}{0.5} = 1.2 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1.2 \times 10^{-5}) = 4.91$$

Capacità tamponante

- Concentrazione
- Rapporto acido / base

Efficacia massima: [acido] = [base]

Intervallo: $0.1 < [\text{acido}]/[\text{base}] < 10$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{acido}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{acido}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log 10 = \text{p}K_a - 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log 1/10 = \text{p}K_a + \log 10 = \text{p}K_a + 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

- Da un punto di vista generale, un tampone è più efficace se le concentrazioni dell'acido e della base coniugata corrispondente sono uguali

- la capacità tampone, ovvero la stabilità del pH rispetto all'aggiunta di acidi o basi forti, è tanto maggiore quanto è maggiore la concentrazione dei due costituenti.

In altre parole, tanto più sono concentrati i componenti del tampone, tanto più acidi e basi possono essere neutralizzati.

Calcolare quanti grammi di Na_2CO_3 bisogna aggiungere a 1.5L di NaHCO_3 (0.2M) per ottenere una soluzione tampone a pH = 10

$$K_a \text{HCO}_3^- = 4.7 \times 10^{-11}$$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$ tampone



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

$$\text{pH} = 10 \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1 \times 10^{-10}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = K_a [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+] = (4.7 \times 10^{-11})(0.2) / 1 \times 10^{-10} = 0.094\text{M}$$

PM (Na₂CO₃)

[CO₃²⁻]_{eq} = 0.094 mol in 1 L

In 1.5L?

0.094 mol × 1.5 L = 0.141 mol

Corrispondenti a g (Na₂CO₃) = 0.141 mol × PM

Esempio 16. Si supponga di voler preparare una soluzione tampone a pH 4.30 e di avere a disposizione i sistemi acido-base coniugata seguenti:

acido debole	base coniugata	K_A (M)	pK_A
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1.92
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.74
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4.8 \cdot 10^{-11}$	10.32



- quale coppia acido-base coniugata dovrebbe essere scelta?
- quale valore dovrebbe avere il rapporto base coniugata/acido?

a) il pH desiderato (4.30) è prossimo al pK_A della coppia acido acetico/acetato.

b) dalla equazione di Henderson-Hasselbalch

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

$$\frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_A)} = 10^{(4.30 - 4.74)} = 10^{-0.44} = 0.363$$

TAMPONI FOSFATO

L'acido fosforico e i suoi anioni possono dar luogo a tre diversi tipi di tampone di particolare interesse.

Esso è infatti un acido triprotico:



e possono essere individuate tre coppie acido-base coniugate:



di cui è particolarmente importante la seconda che permette di preparare tamponi a pH intorno a 7.

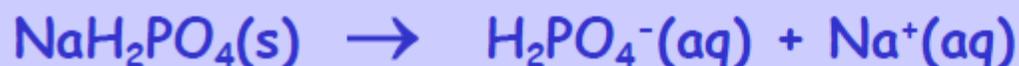
Per ciascuno dei tre tamponi si applica la formula di Henderson-Hasselbalch con il corrispondente valore di pK_a

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

$i=1$	$[H_2PO_4^-] / [H_3PO_4]$
$i=2$	$[HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-]$
$i=3$	$[PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}]$

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione tampone che contiene Na_2HPO_4 (monidrogenofosfato di sodio) 0,20 M e NaH_2PO_4 (diidrogenofosfato di sodio) 0,10 M

In soluzione acquosa i due sali di sodio dissociano in:

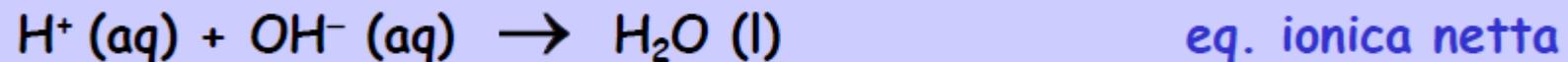
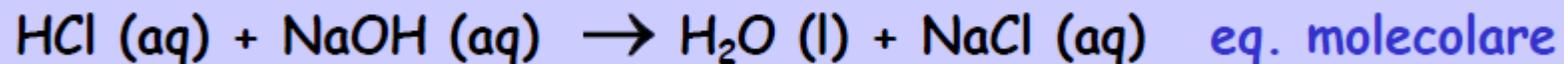


La soluzione è quindi 0,10M in H_2PO_4^- e 0,20 in HPO_4^{2-} .
Il primo ione è un acido debole con costante acida K_{a2} mentre il secondo ione è la sua base coniugata ed essi costituiscono quindi la seconda delle tre coppie acido-base coniugate derivate dall'acido fosforico.
Per calcolare il pH del tampone si applica quindi l'equazione di Henderson-Hasselbalch usando $\text{p}K_{a2}$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,21 + \log \frac{0,20}{0,10} = \\ &= 7,21 + \log 2 = 7,21 + 0,30 = 7,51\end{aligned}$$

SOLUZIONI ACIDO FORTE - BASE FORTE

Acido forte e base forte in acqua reagiscono secondo la nota reazione di neutralizzazione. La reazione è completamente spostata verso i prodotti:



Il pH finale della soluzione dipende dalle quantità relative di acido e di base. Se il numero di moli (o la concentrazione) di acido e di base sono le stesse entrambi i reagenti si consumano completamente e la soluzione risultante è neutra.

Altrimenti la sostanza presente in quantità minore (come numero di moli) reagirà completamente (reagente limitante) per neutralizzare un uguale numero di moli dell'altro componente e le moli in eccesso di quest'ultimo determineranno il pH.

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione acquosa ottenuta mescolando 40,0 g di NaOH con 40,0 g di HBr per un volume di soluzione pari a 1700 mL.

Si fa riferimento al numero di moli:

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{40,0 \text{ g}}{40,0 \text{ g/mol}} = 1,0 \text{ mol} \quad n_{\text{HBr}} = \frac{40,0 \text{ g}}{80,9 \text{ g/mol}} = 0,49 \text{ mol}$$

L'acido bromidrico è presente in quantità minore, 0,49 moli, e reagirà completamente per neutralizzare 0,49 moli di NaOH:



Rimarrà un numero di moli di NaOH che non ha reagito pari a:

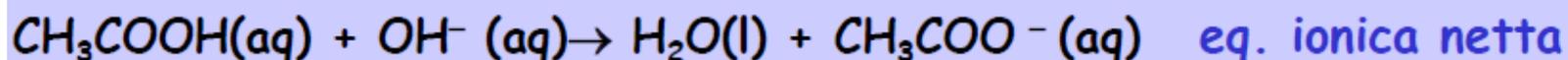
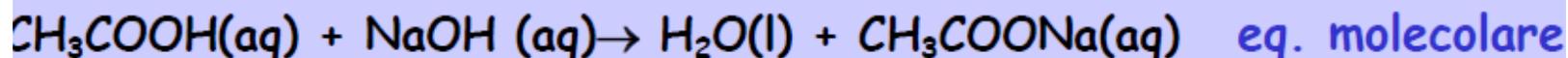
$$n_{\text{NaOH}} = 1,0 - 0,49 = 0,51 \text{ mol}$$

Cioè una concentrazione: $M_{\text{NaOH}} = \frac{0,51 \text{ mol}}{1,700 \text{ L}} = 0,30 \text{ M}$

Una soluzione 0,30 M di NaOH ha $[\text{OH}^-] = 0,30 \text{ M}$, cioè
 $\text{pOH} = -\log 0,30 = 0,52$ e quindi $\text{pH} = 14 - 0,52 = 13,5$

SOLUZIONI ACIDO DEBOLE - BASE FORTE

Acido debole e base forte in acqua reagiscono secondo la nota reazione di neutralizzazione. Anche in questo caso la reazione è completamente spostata verso i prodotti:



Per il calcolo del pH finale della soluzione in questo caso bisogna tenere conto che uno dei prodotti, CH_3COO^- , è una base debole. Visto che la reazione va a completamento il tipo di soluzione ottenuta dipende dal reagente limitante.

In termini di numero di moli possiamo avere 3 casi:

1. Moli di CH_3COOH > Moli di NaOH
2. Moli di CH_3COOH = Moli di NaOH
3. Moli di CH_3COOH < Moli di NaOH

Esempio - Si mescolino 0,025 moli di CH_3COOH e 0,010 moli di NaOH in un volume pari a 350 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione



avviene fino a che il reagente presente in quantità minore reagisce completamente. Nel nostro caso 0,010 moli di NaOH reagiranno con 0,010 moli di CH_3COOH per dare 0,010 moli di CH_3COONa .

Alla fine tutto NaOH sarà consumato e avremo 0,010 moli di CH_3COONa e $(0,025 - 0,010) = 0,015$ moli di CH_3COOH .

A questo punto il problema si risolve facilmente riconoscendo che una soluzione composta da 0,015 moli di CH_3COOH e 0,010 moli di CH_3COONa (acido e sale coniugato) costituiscono una soluzione tampone.

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbalch si ha quindi:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,77 + \log \frac{0,010}{0,015} = \\ &= 4,77 + \log 0,667 = 4,77 - 0,18 = 4,59 \end{aligned}$$

Supponiamo di mescolare un ugual numero di moli di acido debole e base forte (punto equivalente nella curva di titolazione).

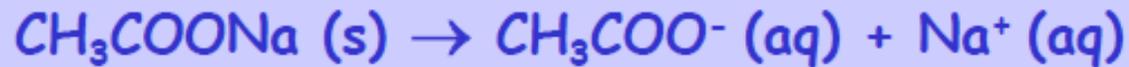
Esempio - Si mescolino 0,025 moli di CH_3COOH e 0,025 moli di NaOH in un volume pari a 500 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione



avviene consumando completamente entrambi i reagenti, che sono presenti in quantità stechiometriche. Come risultato avremo la formazione di 0,025 moli di CH_3COONa in acqua.

Il problema è quindi quello di calcolare il pH di una soluzione di 0,025 moli di CH_3COONa in 500 mL di soluzione. Come già visto questo sale dà idrolisi basica.



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,025 \text{ mol} / 0,500\text{L} = 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(5,6 \times 10^{-10}) \times 0,050} = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log 5,3 \times 10^{-6} = 5,28$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,72$$

Nel caso in cui il numero di moli di base forte sia in eccesso rispetto a quelle di acido debole il pH è determinato dal numero di moli di base forte in eccesso.

Esempio - Si mescolino 0,025 moli di CH_3COOH e 0,035 moli di NaOH in un volume pari a 500 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione



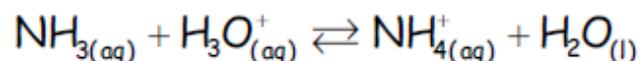
avviene fino a che tutte le 0,025 moli di CH_3COOH per dare 0,025 moli di CH_3COONa . Alla fine della reazione avremo 0,025 moli di CH_3COONa e $(0,035 - 0,025) = 0,010$ moli di NaOH . Sono solo queste ultime a determinare il pH della soluzione.

$$[\text{OH}^-] = 0,010 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 0,020 \text{ M} \quad \text{pOH} = -\log 0,020 = 1,7$$
$$\text{pH} = 14 - 1,7 = 12,3$$

Esercizio: Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 515 mL di una soluzione di ammoniaca 0.21 M con 130 mL di una soluzione di HCl 0.14 M.

(K_b ammoniaca = 1.8×10^{-5})

La reazione che avviene miscelando le due soluzioni è quella tra una base debole (NH_3) e l' H_3O^+ liberato dall'acido forte (HCl):



La costante di equilibrio della reazione è:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_b^{\text{NH}_3}}{K_w} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-14}} = 1.8 \times 10^9$$

quindi la reazione è completa.

Le concentrazioni iniziali di NH_3 e H_3O^+ sono:

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.515 \times 0.21}{0.645} = 0.168$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \frac{\text{moli}}{\text{volume L}} = \frac{0.130 \times 0.14}{0.645} = 0.028$$

	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$	\rightarrow	$\text{NH}_{4(\text{aq})}^+$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Inizio	0.168		0.028		/		
Reazione	-0.028		-0.028		0.028		
Fine	0.14		/		0.028		

A questo punto nella soluzione ci sono concentrazioni rilevanti della coppia acido-base $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. La soluzione sarà perciò tamponata.

Se si usa l'equazione di Hendersson-Hasselbalch:

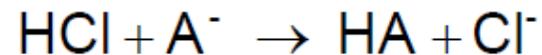
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]} \quad K_a^{\text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_b^{\text{NH}_4^+}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.55 \times 10^{-10}$$

$$\text{pK}_a = -\log(5.55 \times 10^{-10}) = 9.25$$

$$\text{pH} = 9.25 + \log \frac{0.14}{0.028} = 9.95$$

Cosa succede se si aggiunge un acido HCl ???

L'acido forte reagisce con la base A^- e forma altro acido debole in quantità stechiometrica:



Es. alla soluzione precedente aggiungiamo 10 ml di HCl 1 M

Calcoliamo il numero di moli di acido e sale e le nuove concentrazioni

$n_{\text{HCl}} = 0.01 \times 1 = 0.01$ mol si formano quindi 0.01 mol di acido acetico e si Consumano 0.01 mol di sale

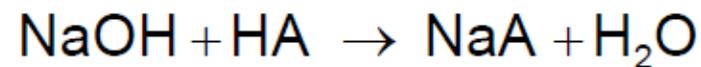
$$n_a = 0.5 + 0.01 = 0.51 \text{ mol} \quad n_s = 0.5 - 0.01 = 0.49 \text{ mol} \quad V_{\text{totale}} = 1 + 0.01 = 1.01 \text{ litri}$$

$$c_a = 0.51 \text{ M} \quad c_s = 0.49 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a} = 4.74 + \log \frac{0.49}{0.51} = 4.72$$

Cosa succede se si aggiunge una base NaOH ???

La base reagisce con l'acido HA e forma altro sale in quantità stechiometrica:



Es. alla soluzione precedente aggiungiamo 10 ml di NaOH 1 M anziché HCl

Calcoliamo il numero di moli di acido e sale e le nuove concentrazioni

$n_{\text{NaOH}} = 0.01 \times 1 = 0.01$ mol si formano quindi 0.01 mol di acetato e si consumano 0.01 mol di acido

$n_a = 0.5 - 0.01 = 0.49$ mol $n_s = 0.5 + 0.01 = 0.51$ mol $V_{\text{totale}} = 1 + 0.01 = 1.01$ litri

$$\text{pH} = \text{p}k_a + \log \frac{c_s}{c_a} = 4.74 + \log \frac{0.51}{0.49} = 4.76$$

Se si aggiunge una quantità molto grande di HCl la formula approssimata non vale più.

Es. aggiungiamo alla soluzione tampone dell'esercizio precedente 0.5 l HCl 1M

Calcoliamo il numero di moli di acido e sale e le nuove concentrazioni

$n_{\text{HCl}} = 1 \times 0.5 = 0.5 \text{ mol}$ si formano quindi **0.5 mol** di **acido acetico** e si consumano **0.5 mol** di **sale**

$$n_a = 0.5 + 0.5 = 1 \text{ mol} \quad n_s = 0.5 - 0.5 = 0 \text{ mol} \quad V_{\text{totale}} = 1 + 0.5 = 1.5 \text{ litri}$$

$$c_a = 0.33 \text{ M} \quad c_s = 0 \text{ M}$$

Abbiamo semplicemente una soluzione di acido acetico 0.33 M

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{p}c_a) = \frac{1}{2}(4.74 + 0.48) = 2.61$$

Se si aggiunge una quantità molto grande di NaOH la formula approssimata non vale più.

Es. aggiungiamo alla solita soluzione tampone 0.5 l NaOH 1M

Calcoliamo il numero di moli di acido e sale e le nuove concentrazioni

$n_{\text{NaOH}} = 1 \times 0.5 = 0.5 \text{ mol}$ si formano quindi **0.5 mol** di acetato e si consumano **0.5 mol** di **acido acetico**

$$n_a = 0.5 - 0.5 = 0 \text{ mol} \quad n_s = 0.5 + 0.5 = 1 \text{ mol} \quad V_{\text{totale}} = 1 + 0.5 = 1.5 \text{ litri}$$

$$c_a = 0 \text{ M} \quad c_s = 0.33 \text{ M}$$

In conclusione **abbiamo semplicemente una soluzione di acetato 0.33 M**

$$pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 4.74 = 9.26$$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b + pc_b) = \frac{1}{2}(9.26 + 0.48) = 4.87$$

$$pH = 14 - pOH = 9.13$$

Tamponi di uso comune

Acido citrico-sodio citrato	pH 3-6.2
Acido acetico-sodio acetato	pH 3.6-5.6
$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$	pH 6.9-8.0
Acido borico-sodio borato	pH 8.7-9.2
Sodio carbonato-sodio bicarbonato	pH 9.1-10.7
Ammoniaca-cloruro di ammonio	pH \approx 9

Sistema tampone del Bicarbonato

E' formato dalla coppia tampone $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$

Quando viene aggiunto un acido forte come HCl, l' H^+ liberato viene tamponato da HCO_3^- con formazione di H_2CO_3 secondo la reazione:



Quando viene aggiunta una base forte, come NaOH, l' OH^- liberato si combina con H_2CO_3 formando HCO_3^- . La concentrazione di H_2CO_3 diminuisce e la reazione è spostata verso sinistra.

Secondo l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$\text{pH} = \text{pK} + \log [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ dove H_2CO_3 può essere sostituito da CO_2

$\text{pH} = \text{pK} + \log [\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] \quad \text{pK} = 6.1$

$\text{pH} = 6.1 + \log 24 \text{ mmol/l} / 1.2 \text{ mmol/l} \quad \text{pH} = 6.1 + \log 20 (1.3) = 7.4$

$\uparrow[\text{HCO}_3^-] \rightarrow \uparrow\text{pH}$, equilibrio acido-base spostato verso alcalosi

$\uparrow[\text{CO}_2] \rightarrow \downarrow\text{pH}$, equilibrio acido-base spostato verso acidosi

Il sistema tampone Bicarbonato è il sistema tampone extracellulare più potente dell'organismo, perché è un **sistema aperto**, cioè un sistema nel quale i componenti possono essere regolati: **CO₂** dalla respirazione e **HCO₃⁻** dal rene.

$$\text{pH} = 6.1 + \log 24\text{mmol/l}/1.2\text{mmol/l}$$

L'aggiunta di 5 mmol HCl, in un sistema chiuso:

$$\text{pH} = 6.1 + \log (24 - 5)/(1.2 + 5)$$

$$\text{pH} = 6.1 + \log 19/6.5 = 6.6$$

L'aggiunta di 5 mmol HCl, in un sistema aperto, in cui CO₂ è costantemente controllata:

$$\text{pH} = 6.1 + \log 19/1.2 = 7.3$$