

# Esercizi di stechiometria

## commentati sul pH

Esercizi di stechiometria commentati sul pH

Corso di Laboratorio di chimica per Scienze e tecnologie biologiche - STB  
Università di degli Studi di Trieste

Claudio Tavagnacco versione 07.04.16

La risoluzione di un esercizio di stechiometria richiede la conoscenza esatta delle condizioni sperimentali proposte, al fine di impostare il ragionamento e applicare e risolvere le equazioni adeguate al caso.

Come prima cosa bisogna identificare reattivi e prodotti, bilanciare le reazioni in cui sono coinvolti e capire quali siano le specie presenti all'equilibrio.

È inoltre necessario considerare sempre il risultato ottenuto in maniera critica e non accettarlo senza discussione: ad esempio se in soluzione è presente un eccesso di specie acide, il pH calcolato dall'esercizio deve risultare  $< 7$ . Se il risultato non è logico, significa che si è sbagliato qualcosa.

Vengono qui proposti esempi e esercizi commentati sul calcolo del pH adatti agli studenti che seguono il Corso di Chimica generale e inorganica del I anno della Laurea Triennale in Scienze e Tecnologie Biologiche dell'Università degli Studi di Trieste.

Questi esempi **possono servire da guida** nella risoluzione di esercizi sul pH, ma vanno svolti solo dopo aver studiato la teoria!!! I pochi commenti qui riportati sono chiari solo se affrontati dopo lo studio diligente della teoria acido-base e non sostituiscono gli esercizi che lo studente deve fare da solo per verificare di aver ben appreso l'argomento.

### 1) Soluzioni contenenti un solo componente: acido forte

**Determinare il pH e il pOH di una soluzione costituita da 100 mL di HCl 0.010 M.**

Gli acidi forti (HA) più comuni sono:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HI}$  e  $\text{HBr}$

Sono elettroliti forti, ovvero si **dissociano completamente in soluzione acquosa**.

Se ne deduce che la  $[\text{H}^+]$  in soluzione =  $[\text{HA}]$  data nel testo degli esercizi

È sempre sottinteso che la soluzione è omogenea, pertanto in ogni suo punto il pH è lo stesso. Ne consegue che il pH è una proprietà intensiva, non dipende dal volume di soluzione preso in esame, pertanto il pH di 100 mL o di una goccia della stessa soluzione è lo stesso.

#### Definizione di pH

$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  (definizione di Arrhenius)

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  (definizione di Brønsted-Lowry)

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$        $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

### Nota

In realtà il pH è definito come:  $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$  ove  $a(\text{H}^+)$  sta per attività dello ione  $\text{H}^+$ .

Le proprietà di uno ione in soluzione sono influenzate dalla presenza di tutti gli altri ioni presenti che interagiscono con esso elettrostaticamente. Quando si adoperano le equazioni relative alle costanti di equilibrio è necessario tener conto di un parametro correttivo delle concentrazioni che esprima la effettiva disponibilità dello ione in soluzione a reagire o a influenzare la posizione degli equilibri presenti. Si deve, cioè, considerare qual è la concentrazione effettiva della specie ionica dopo aver sottratto l'effetto di schermatura dovuta agli altri ioni. Tale parametro è detto attività dello ione  $i$ -esimo ( $a_i$ ) ed è correlato con la sua concentrazione ( $c_i$ ) per mezzo del suo coefficiente di attività  $\gamma_i$ :  $a_i = \gamma_i c_i$

dove  $\gamma_i$  dipende dalla natura delle specie presenti, dalle concentrazioni degli ioni in soluzione e dalla temperatura. Il suo valore può variare comunemente tra 0 e 1, anche se per soluzioni ioniche molto concentrate può essere anche  $> 1$ .

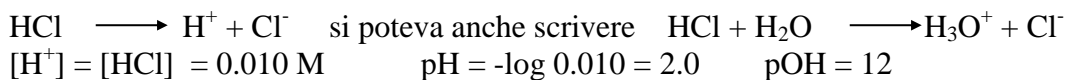
Per soluzioni la cui concentrazione tende a 0, il valore di  $\gamma_i$  tende a 1, per cui  $a_i = c_i$ .

In altre parole, quando le soluzioni sono molto diluite significa che gli ioni del soluto interagiscono poco tra di loro e dunque le attività e le concentrazioni si possono considerare uguali.

Il concetto di attività diventa via via più importante al crescere della concentrazione.

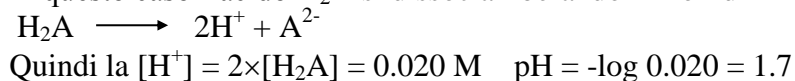
**Negli esercizi che si svolgono in questo corso si fa sempre l'approssimazione che  $a_i = c_i$ .**

Negli esercizi gli equilibri vengono scritti o nella forma di Arrhenius o in quella di Brønsted-Lowry che, ai fini della risoluzione dei problemi, sono equivalenti.



**Determinare il pH di una soluzione costituita di un acido forte biprotico con concentrazione 0.010 M.**

In questo caso l'acido  $\text{H}_2\text{A}$  si dissocia liberando 2 moli di  $\text{H}^+$  per mole di acido.



Confrontando con l'esempio precedente, si osserva che, a parità di concentrazioni, un acido forte biprotico ha  $\text{pH} <$  di quello di un acido forte mono-protico.

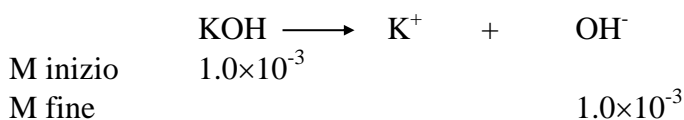
## 2) Soluzioni contenenti un solo componente: base forte.

**Determinare il pH di una soluzione costituita da 200 mL di KOH 0.0010 M.**

Le basi forti (BOH) più comuni sono: LiOH, NaOH, KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Dalle considerazioni sopra riportate se ne deduce che  $[\text{OH}^-]$  in soluzione = [BOH] data nel testo degli esercizi.

$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0.0010 \text{ M}$$

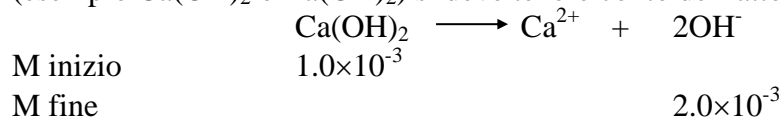


ricordando che  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$  e  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .

$$\text{pOH} = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.0 \quad \text{pH} = 11.$$

### Determinare il pH di una soluzione acquosa contenente $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.0010 M.

Come nel caso degli acidi forti bi-protici, anche con le basi forti che contengono 2 gruppi  $\text{OH}^-$  (esempio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) si deve tenere conto del fatto che la  $[\text{OH}^-]$  è  $= 2x[\text{BOH}]$ .

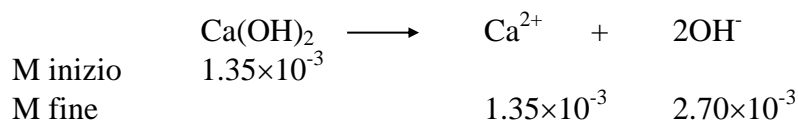


$$[\text{OH}^-] = 2 \times [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.0020 \text{ M} \quad \text{pOH} = -\log 0.0020 = 2.7 \quad \text{quindi pH} = 11.3$$

Confrontando con l'esempio precedente, si osserva che, a parità di concentrazioni una base forte bi-protica ha  $\text{pH} >$  di quello di una base forte mono-protica.

### Determinare il pH di una soluzione con $V = 1.00 \text{ L}$ in cui sono sciolti 0.100 g di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . (pf = 74.1)

$$\text{moli di } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.100 \text{ g} / 74.1 \text{ g/mol} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$[\text{OH}^-] = 2.70 \times 10^{-3} / 1 \text{ L} = 2.70 \times 10^{-3} \text{ M}$$

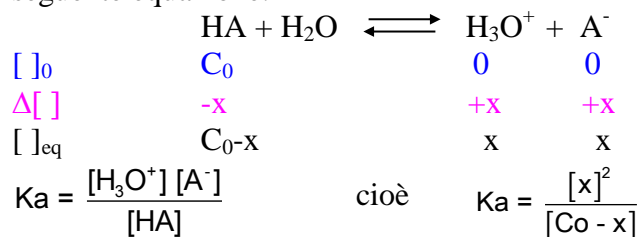
$$\text{pOH} = -\log 2.70 \times 10^{-3} = 2.57 \quad \text{pH} = 14 - 2.57 = 11.4$$

### 3) Soluzioni contenenti un solo componente: acido moderatamente debole

#### Determinare il pH di una soluzione costituita da acido acetico con $K_a = 1.80 \times 10^{-5}$ di concentrazione 0.01 M.

Viene qui proposto il caso di un elettrolita moderatamente debole, cioè che si dissocia solo parzialmente, pertanto  $[\text{H}^+] \neq [\text{HA}]$  messo in soluzione.

Per l'equilibrio di dissociazione di un acido monoprotico moderatamente debole si può scrivere la seguente equazione:



Di solito, per l'acido acetico (che è l'acido moderatamente debole più adoperato nelle esercitazioni numeriche) il valore di  $x$  risulta sempre trascurabile nei confronti di  $C_0$  dato che  $K_a$  è un numero piuttosto piccolo ( $1.80 \times 10^{-5}$ ): pertanto l'equazione può essere così semplificata in:

$$K_a = \frac{[x]^2}{[C_0]} \quad \text{da cui} \quad x = \sqrt{K_a C_0} \quad [H_3O^+] = x = 4.24 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = 3.37$$

**Nota Bene:**

- per le soluzioni di acidi o di basi forti il pH dipende solo dalla loro concentrazione iniziale;
- per acidi e basi deboli il pH dipende anche dal valore di  $K_a$ .

Si ricorda che  $pK_a = -\log K_a$ ;  $K_a = 10^{-pK_a}$

Gli acidi più forti hanno  $K_a$  maggiore di quelli più deboli ma  $pK_a$  minore.

Es. Un acido HA con  $pK_a = 3$  è più forte di un acido HA' con  $pK_a = 5$ : a parità di concentrazioni, il pH della soluzione dell'acido HA è < del pH della soluzione dell'acido HA'.

Nel caso di acidi non troppo deboli non è possibile fare l'approssimazione  $C_0 - x \approx x$  perché questi non risulta trascurabile rispetto a  $C_0$ ; in tali casi è necessario risolvere l'equazione completa di II grado senza adoperare approssimazioni.

$$x^2 + K_a x - K_a C_0 = 0 \quad x_2 = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2}$$

da cui l'unica soluzione accettabile è  $x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2}$

Come esempio si calcolino e si confrontino i valori del pH per soluzioni 0.1, 0.01 e 0.001 M di acido acetico ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) ed un acido generico HA con una  $K_a = 1.23 \times 10^{-2}$ , prima adoperando l'equazione semplificata e poi quella completa. A queste concentrazioni si considerino trascurabili l'apporto degli ioni  $H^+$  provenienti dall'autoprotolisi di  $H_2O$ .

L'applicazione delle precedenti equazioni fornisce i seguenti risultati riassunti nelle tabelle:

**Acido acetico,  $K_a = 1.80 \times 10^{-5}$**

conc. M	pH con approssimaz.	pH senza approssimaz.	errore %
0.1	2.87	2.87	0
0.01	3.37	3.38	-0.3
0.001	3.87	3.90	-0.7

**Acido HA,  $K_a = 1.23 \times 10^{-2}$**

conc. M	pH con approssimaz.	pH senza approssimaz.	errore %
0.1	1.45	1.53	-5
0.01	1.95	2.18	-10
0.001	2.45	3.03	-19

Si osservi come in generale l'errore % cresca con la diluizione in entrambi i casi, inoltre, nel caso dell'acido acetico l'errore % risulta minimo anche a concentrazioni più basse, mentre per HA l'errore % risulta notevole anche a concentrazioni più elevate.

Nel I caso è possibile fare l'approssimazione almeno alle concentrazioni più elevate.

Nel II caso l'approssimazione non può essere fatta neanche alle concentrazioni più elevate.

Esaminare concentrazioni ancora minori di quelle qui considerate sia per acidi o basi forti o deboli implicherebbe l'uso di sistemi di equazioni più complesse che tengano conto, ad esempio, dell'autoprotolisi dell' $H_2O$ , cosa che esula dall'intendimento di questo corso.

Ancor più complicato è il caso della dissociazione di acidi o basi poliprotiche in cui si formano in soluzione equilibri multipli:



La  $[H_3O^+]$  dipende in questo caso da 2 equilibri che si influenzano reciprocamente.

Anche questi casi non rientrano nel programma di questo corso.

Una soluzione con  $V = 500 \text{ mL}$  contiene  $9.20 \text{ g}$  di  $\text{HCOOH}$ . Determinare il suo pH se il  $\text{pK}_a$  di  $\text{HCOOH} = 3.74$  e la sua  $\text{mm} = 46.02 \text{ g/mol}$ .

$$\text{mol HCOOH} = 9.02/46.02 = 0.200 \quad [\text{HCOOH}] = 0.200 \text{ mol} / 0.5 \text{ L} = 0.4 \text{ mol/L}$$

$$\text{K}_a = 10^{-\text{pK}_a} = 1.82 \times 10^{-4}$$

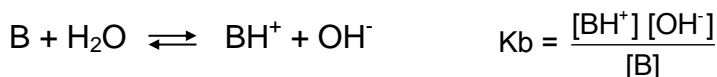
$$\text{H}^+ = \sqrt{\text{K}_a \text{C}_0} = \sqrt{1.82 \times 10^{-4} \times 0.4} = 0.0085 \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 2.07$$

#### 4) Soluzioni contenenti un solo componente: base moderatamente debole

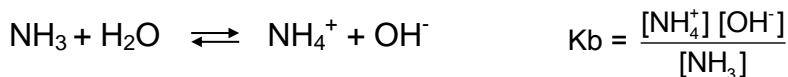
Determinare il pH di una soluzione costituita da  $\text{NH}_3$  con  $\text{K}_b = 1.80 \times 10^{-5}$  di concentrazione  $0.01 \text{ M}$ .

Anche in questo caso, trattandosi di un elettrolita moderatamente debole  $[\text{OH}^-] \neq [\text{BOH}]$ .

Per le basi moderatamente deboli le  $\text{K}_b$  si riferiscono alla seguente reazione:



Nel caso specifico di questo esercizio



	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	
$[\ ]_0$	$\text{C}_0$		$0 \quad 0$	
$\Delta[\ ]$	$-x$		$+x \quad +x$	□□□□□□□□
$[\ ]_{\text{eq}}$	$\text{C}_0 - x$		$x \quad x$	

$$\text{K}_b = x^2 / (\text{C}_0 - x)$$

Anche in questo caso  $x$  è trascurabile rispetto  $\text{C}_0$  per cui l'equazione viene semplificata

$$\text{K}_b = x^2 / \text{C}_0, \quad \text{da cui} \quad x = \sqrt{\text{K}_b \text{C}_0} \quad [\text{OH}^-] = x = 4.24 \times 10^{-4} \quad \text{pOH} = 3.37, \quad \text{pH} = 10.63$$

**Un errore di distrazione in cui si incorre spesso negli esercizi in cui è presente una base è quello di dimenticarsi che  $x = [\text{OH}^-]$ .**

Si ricorda che  $\text{pK}_b = -\log \text{K}_b$ ;  $\text{K}_b = 10^{-\text{pK}_b}$

Se la forza della base è **crescente** allora il valore di  $\text{K}_b$  è **crescente** e il valore di  $\text{pK}_b$  è **decrescente**.

Es. Una base  $\text{BOH}$  con  $\text{pK}_b = 3$  è più forte di una base  $\text{BOH}'$  con  $\text{pK}_b = 5$ : a parità di concentrazioni, il pH della soluzione della base  $\text{BOH}$  è  $>$  del pH della soluzione della base  $\text{BOH}'$ .

**ATTENZIONE:** negli esercizi con basi deboli, per rendere l'esercizio più elaborato, talora vengono riportati i  $K_a$ , invece dei  $K_b$ .

$K_a$  per una base si riferisce alla reazione  $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$   $K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$

Nel caso specifico di questo esercizio

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$   $K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$

**È facile verificare che  $K_a \times K_b = K_w$**

infatti:  $K_a \times K_b = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \times \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$  dopo semplificazione  $= [OH^-][H_3O^+] = K_w$

Nel caso specifico  $K_a \times K_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_w$

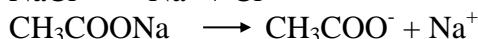
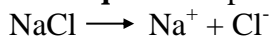
Quindi in questo esercizio  $K_a = 1.0 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} = 5.6 \times 10^{-10}$

Queste espressioni ritornano utili nel caso di sali che subiscono idrolisi come nel caso successivo.

## 5) Soluzioni contenenti un solo componente: sale

### Determinare il pH di una soluzione 0.5 M di NaCl.

Tutti i sali, indipendentemente dalla loro origine, eccetto pochi casi (alcuni sali di Hg, Zn e Cd), **si dissociano totalmente in acqua:** esempi



Si noti la freccia singola  $\longrightarrow$

Per capire quale influenza sul pH della soluzione hanno i sali che si dissociano in ioni, bisogna fare delle considerazioni. **Qual è la natura degli ioni in cui si dissocia il sale?**

**Quale effetto ha il catione sul pH? Quale effetto ha l'anione sul pH? Combinare i due effetti!**

Esistono molti ioni che **non reagiscono con  $H_2O$  e che quindi non modificano il pH della soluzione:** sono detti **ioni spettatori:** vengono qui sotto riportati alcuni esempi.

**Cationi spettatori:**  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Be^{2+}$

**Anioni spettatori:**  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$

Esistono molti ioni che invece **reagiscono con  $H_2O$  e che quindi modificano il pH della soluzione**

**Cationi acidi:** cationi di metalli di transizione,  $NH_4^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$

**Anioni basici:**  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $F^-$ ,  $CN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ .

## ESEMPI

sale			la soluzione è
NH <sub>4</sub> I	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> catione acido	I <sup>-</sup> anione spett.	acida
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup> catione spett.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> anione bas.	basica
NaCl	Na <sup>+</sup> catione spett.	Cl <sup>-</sup> anione spett.	neutra
CH <sub>3</sub> COONa	Na <sup>+</sup> catione spett.	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> anione bas.	basica
NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> catione acido	Cl <sup>-</sup> anione spett.	acida
KF	K <sup>+</sup> catione spett.	F <sup>-</sup> anione bas.	basica

Gli ioni **acidi danno idrolisi acida, come a esempio:**  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Gli ioni **basici danno idrolisi basica, come a esempio:**  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

Nel caso di questo esercizio, entrambi gli ioni Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> sono spettatori per cui, indipendentemente dalla concentrazione del sale, la soluzione resta neutra; pH = 7.00.

**Determinare il pH di una soluzione 0.5 M di NH<sub>4</sub>Cl.  $K_a = 5.5 \times 10^{-10}$**

NH<sub>4</sub>Cl è un sale e pertanto si dissocia completamente  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup> catione acido, Cl<sup>-</sup> anione spettatore**, quindi la soluzione è acida e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> reagisce con H<sub>2</sub>O (idrolisi acida):

	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$		
[ ] <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>	0	0
Δ[ ]	-x	+x	+x
[ ] <sub>eq</sub>	C <sub>0</sub> -x	x	x

$$K_a = x^2 / (C_0 - x)$$

$$K_a = x^2 / C_0, \text{ da cui } x = \sqrt{K_a C_0} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1.7 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.78$$

**Determinare il pH di una soluzione 0.025 M di CH<sub>3</sub>COONa**

Da un ragionamento analogo a quello fatto sopra, si deduce che, poiché CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> è un anione basico e Na<sup>+</sup> è un catione spettatore, la soluzione è basica perché CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> subisce idrolisi basica.

	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$		
[ ] <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>	0	0
Δ[ ]	-x	+x	+x
[ ] <sub>eq</sub>	C <sub>0</sub> -x	x	x

$$K_b = x^2 / (C_0 - x)$$

$$K_b = x^2 / C_0, \text{ da cui } x = \sqrt{K_b C_0} \quad [\text{OH}^-] = x = 3.73 \times 10^{-6} \quad \text{pOH} = 5.43 \quad \text{pH} = 8.57$$

Nel caso in cui il **catione sia acido e l'anione basico**, come ad esempio NH<sub>4</sub>F, bisogna confrontare il K<sub>a</sub> del catione col K<sub>b</sub> dell'anione.

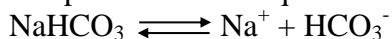
se  $K_a > K_b$  il sale è acido

se  $K_b < K_a$  il sale è basico

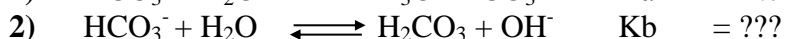
Tali argomenti sono applicabili a soluzioni di specie anfiprotiche, cioè che possono agire sia da acido che a base.

### Ad esempio

$\text{NaHCO}_3$  (idrogeno carbonato di sodio o carbonato acido di sodio o bicarbonato di sodio) si dissocia completamente in acqua:



$\text{HCO}_3^-$  può comportarsi sia da acido che da base secondo le due reazioni riportate.



Sapendo che per la reazione 3)  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \quad K_a = 4.35 \times 10^{-7}$

Quale delle due reazioni predomina in  $\text{H}_2\text{O}$ ? Una soluzione di  $\text{NaHCO}_3$  è acida o basica?

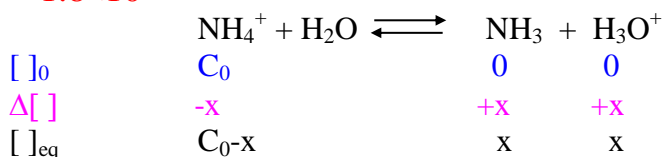
È necessario verificare se  $K_a''$  (reazione 1) è  $>$  o è  $<$   $K_b$  (reazione 2). Per ricavare  $K_b$  si osservi che è relativa all'equilibrio di idrolisi e che quindi  $K_b = K_w/K_a$  relativo alla reazione 3.

$$K_b = 1 \times 10^{-14} / 4.3 \times 10^{-7} = 2.3 \times 10^{-8}$$

$K_b > K_a$ , quindi prevale la reazione 2, da cui consegue che la soluzione è basica.

Infatti, nei casi di bruciore di stomaco talora si assume  $\text{NaHCO}_3$  che neutralizza gli acidi gastrici in eccesso.

**Una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ha  $\text{pH} = 4.47$ . Calcolare la sua concentrazione iniziale  $C_0$  se  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$**

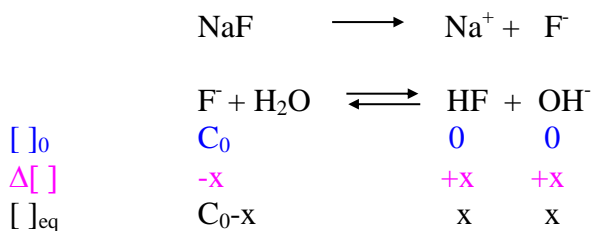


$$K_a = x^2 / (C_0 - x)$$

$$K_a = x^2 / C_0, \text{ da cui } C_0 = x^2 / K_a$$

$$C_0 = 10^{-2\text{pH}} / (K_w / K_b) = 10^{-2 \times 4.47} / (1 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5}) = 2.07 \text{ M}$$

**Calcolare il pH di una soluzione di  $\text{NaF}$  0.20 M ( $K_b = 1.4 \times 10^{-11}$ )**

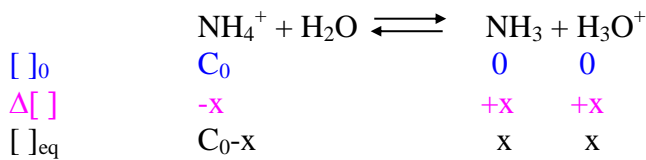




$$K_b = x^2 / (C_0 - x), \quad K_b = x^2 / C_0, \quad \text{da cui} \quad x = \sqrt{K_b C_0} \quad \text{pH} = 8.3$$

Calcolare il pH di una soluzione di solfato di ammonio con  $V = 500 \text{ mL}$  in cui sono sciolti  $6.60 \text{ g}$  del sale. ( $K_b$  per  $\text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$ )

$$\begin{aligned} \text{Solfato di ammonio} &= (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad \text{mm} = 132 \text{ g/mol} \quad M = \text{mol}/V(\text{in L}) \\ &= (6.60 \text{ g}/132 \text{ g/mol})/0.50\text{L} = 0.10 \text{ M} \end{aligned}$$



$$K_a = x^2 / (C_0 - x)$$

$$K_a = x^2 / C_0, \quad \text{da cui} \quad x = \sqrt{K_a C_0}$$

è necessario conoscere  $K_a$  che è  $= K_w/K_b = 1 \times 10^{-14}/1.8 \times 10^{-5} = 5.5 \times 10^{-10}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1.0 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 5.0$$

## SOLUZIONI CONTENENTI DUE COMPONENTI

La situazione si complica quando in soluzione vengono introdotti due o più reattivi per cui è assolutamente necessario preliminarmente determinare se e come questi reagiscono tra loro.

### 6. Caso acido forte a cui viene aggiunta base forte

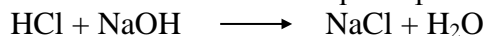
Determinare la variazione di pH di una soluzione di  $100 \text{ mL}$   $0.100 \text{ M}$  di  $\text{HCl}$  a cui vengono aggiunti rispettivamente :

a)  $10.0 \text{ mL}$  di una soluzione  $0.25 \text{ M}$  di  $\text{NaOH}$ , b)  $39.9 \text{ mL}$  di una soluzione  $0.25 \text{ M}$  di  $\text{NaOH}$ , c)  $40.0 \text{ mL}$  di una soluzione  $0.25 \text{ M}$  di  $\text{NaOH}$ , d)  $40.1 \text{ mL}$  di una soluzione  $0.25 \text{ M}$  di  $\text{NaOH}$ , e)  $50.0 \text{ mL}$  di una soluzione  $0.25 \text{ M}$  di  $\text{NaOH}$ .

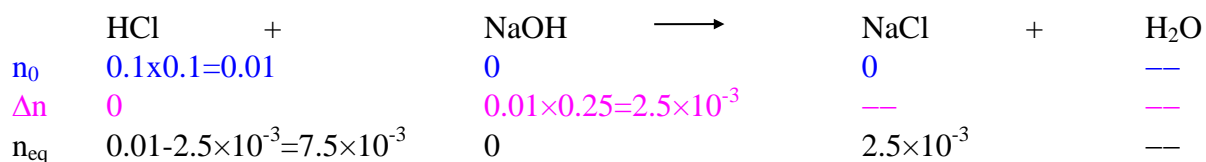
#### pH iniziale prima dell'aggiunta di $\text{NaOH}$

$\text{HCl}$  si dissocia completamente per cui  $\text{pH}_{\text{iniziale}} = -\log[0.100] = 1.00$

L'aggiunta di  $\text{NaOH}$  provoca la reazione di  $\text{HCl}$ . Per determinare il pH della soluzione è necessario valutare cosa succeda in soluzione e quali specie siano presenti dopo l'aggiunta.



**a)** Per determinare quale specie sia in eccesso bisogna valutare il numero di moli di ciascun componente all'inizio e dopo la reazione: a tale scopo si ricordi che  $n = M \times V(\text{in L})$



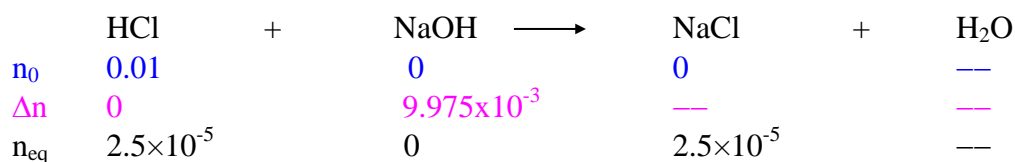
Come si è visto sopra, la formazione di NaCl non influenza il pH della soluzione che è determinato solo dalla presenza di eccesso di HCl o di NaOH.

Anche la quantità di H<sub>2</sub>O che si forma dalla reazione è assolutamente trascurabile in confronto all'H<sub>2</sub>O presente come solvente.

Dopo la reazione resta un eccesso di HCl per cui la soluzione è acida: infatti,

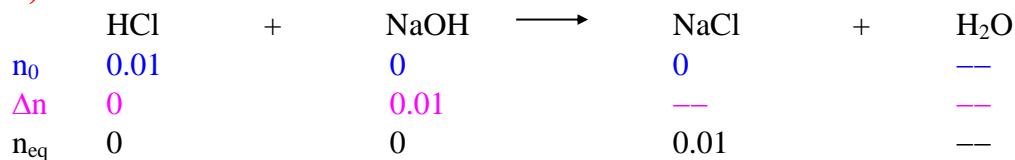
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = n/V \text{ (in L)}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.0075/0.110 = 0.068 \quad \text{pH} = 1.2$$

**b)** applicando gli stessi principi sopra esposti:



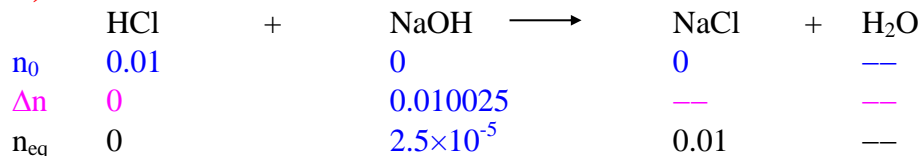
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = n/V \text{ (in L)}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.5 \times 10^{-5} / 0.1399 = 1.79 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = 3.7$$

**c)**



Il numero di equivalenti di HCl e di NaOH sono = e quindi nessuno di essi è in eccesso. NaCl che si forma non influisce sul pH che quindi = 7.00

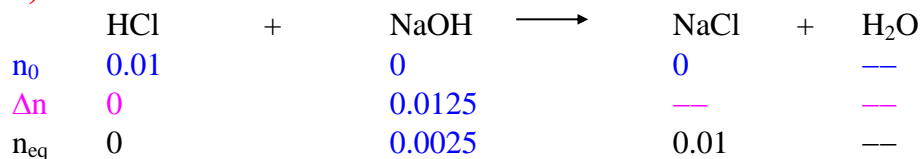
**d)**



È presente un eccesso di NaOH

$$[\text{OH}^-] = 2.5 \times 10^{-5} / 0.1401 = 1.78 \times 10^{-4} \quad \text{pOH} = 3.75 \quad \text{pH} = 10.25$$

**e)**

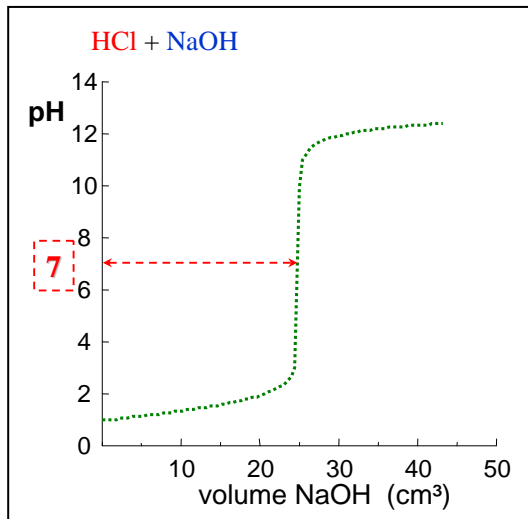


È presente un eccesso ancor maggiore di NaOH

$$[\text{OH}^-] = 0.025/0.150 = 0.017 \quad \text{pOH} = 1.78 \quad \text{pH} = 12.22$$

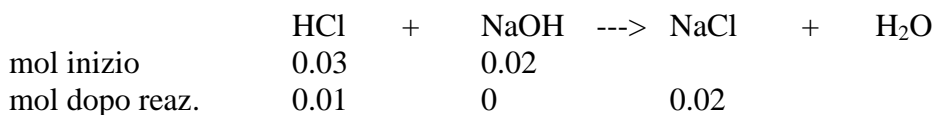
Si osservi come, nell'intorno del punto in cui il numero di mol di acido e di base si equivalgono (punto equivalente), all'aggiunta di appena 0.2 mL, tra 39.9 e 40.1 mL di NaOH (pari a  $5 \times 10^{-5}$  moli) si ottiene una variazione di 6.5 unità di pH.

I dati sono riportati nel grafico e riassunti nella tabella



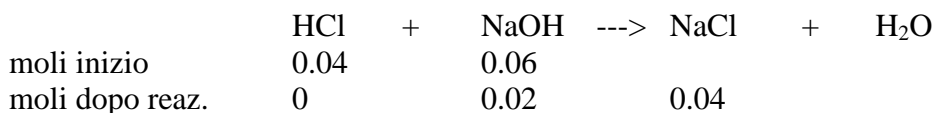
	mL NaOH	pH
	0	1.00
<b>a</b>	10.0	1.17
<b>b</b>	39.9	3.75
<b>c</b>	40.0	7.00
<b>d</b>	40.1	10.05
<b>e</b>	50.0	12.22

100 mL di una soluzione di HCl 0.300 M sono mescolati con 200 mL di una soluzione di NaOH 0.100 M. Determinare il pH della soluzione risultante.



Restano in eccesso 0.01 mol di HCl in un volume di 300 mL,  
quindi la  $[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = 0.01 \text{ mol} / 0.300 \text{ L} = 0.033 \text{ M}$   
 $\text{pH} = -\log 0.033 = 1.5$

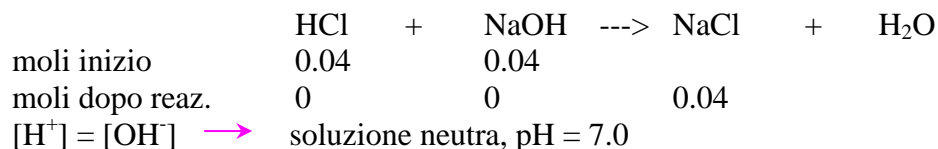
100 mL di una soluzione di HCl 0.400 M sono mescolati con 300 mL di una soluzione di NaOH 0.200 M. Determinare il pH della soluzione risultante.



Restano in eccesso 0.02 mol di NaOH in un volume di 400 mL,  
quindi la  $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 0.02 \text{ mol} / 0.400 \text{ L} = 0.050 \text{ M}$

$$\text{pOH} = -\log 0.050 = 1.3, \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12.7$$

100 mL di una soluzione di HCl 0.400 M sono mescolati con 200 mL di una soluzione di NaOH 0.200 M. Determinare il pH della soluzione risultante.



### Caso base forte a cui viene aggiunto acido forte

Determinare la variazione di pH di una soluzione di 100 mL 0.10 M di NaOH a cui vengono aggiunti rispettivamente :

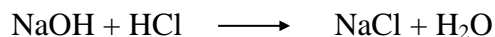
- a) 10.0 mL di una soluzione 0.25 M di HCl, b) 39.9 mL di una soluzione 0.25 M di HCl, c) 40.0 mL di una soluzione 0.25 M di HCl, d) 40.1 mL di una soluzione 0.25 M di HCl, e) 50 mL di una soluzione 0.25 M di HCl

Il problema è analogo al precedente: unica accortezza: ricordarsi che all'inizio si ha a che fare con NaOH e quindi col pOH.

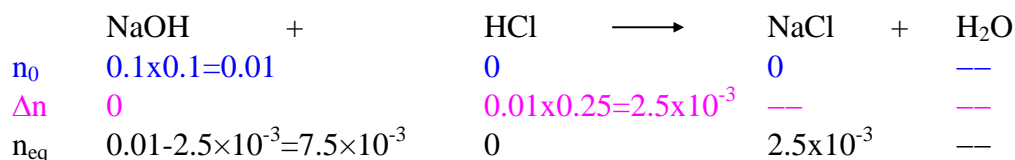
#### pH iniziale prima dell'aggiunta di HCl

NaOH si dissocia completamente per cui  $\text{pH}_{\text{iniziale}} = 14 - \log[0.1] = 13.00$

L'aggiunta di HCl provoca la reazione di NaOH. Per determinare il pH della soluzione è necessario valutare cosa succeda in soluzione e quali specie siano presenti dopo l'aggiunta, esattamente come nel caso precedente.



a) Per determinare quale specie sia in eccesso bisogna valutare il numero di moli di ciascun componente all'inizio e dopo la reazione: a tale scopo si ricordi che  $n = M \times V(\text{in L})$



Dopo la reazione resta un eccesso di NaOH per cui la soluzione è basica: infatti,  $[\text{OH}^-] = n/V$  (in L),  $[\text{OH}^-] = 0.0075/0.110 = 0.068$   $\text{pH} = 14 - 1.2 = 12.8$

i casi **b), c), d), e)** si trattano come visto sopra e forniscono rispettivamente i pH riportati nel grafico e riassunti in tabella:

	mL HCl	pH
	0	13.00
<b>a</b>	10.0	12.83
<b>b</b>	39.9	10.25
<b>c</b>	40.0	7.00
<b>d</b>	40.1	3.75
<b>e</b>	50.0	1.78

## LE SOLUZIONI TAMPONE

### Cos'è una soluzione tampone?

Una soluzione tampone è costituita da:

1) da un acido debole ed una sua base coniugata HA/A<sup>-</sup>: es. CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

**oppure**

2) da una base debole ed un suo acido coniugato B/HB<sup>+</sup>: es. NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

**La concentrazione di una soluzione tampone è definita come la somma delle concentrazioni dell'acido e della base coniugata.**

### Che proprietà ha una soluzione tampone?

1) Mantiene inalterato il suo pH con la diluizione (almeno fino a quando la sua concentrazione è circa  $1 \times 10^{-5}$ , cioè fin quando si può trascurare l'autoprotolisi di H<sub>2</sub>O).

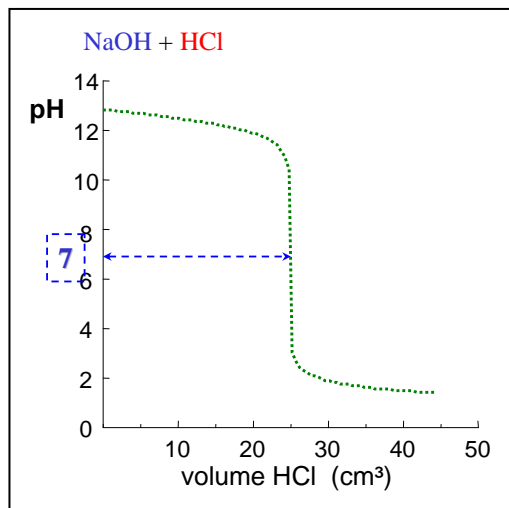
2) Mantiene *relativamente* inalterato il suo pH nonostante l'aggiunta di piccole aliquote di acidi o basi forti.

### Capacità o forza tamponante

Ogni tampone è caratterizzato dalla capacità o forza tamponante che è il numero di moli di acido o di base forti necessarie per far variare 1 litro di soluzione tampone di 1 unità di pH.

### Da cosa dipende la capacità tamponante?

Da 2 fattori.



1) Dalla concentrazione assoluta dei componenti HA + A<sup>-</sup> oppure B + HB<sup>+</sup>.

La capacità tamponante cresce al crescere della concentrazione assoluta dei componenti e, ovviamente, diminuisce al diminuire delle loro concentrazioni assolute. Il tampone non funziona bene se la concentrazione dei suoi componenti è inferiore a un certo limite (circa  $< 10^{-5}$  M).

2) Dal rapporto delle concentrazioni dei componenti: la capacità tamponante è massima quando **tale rapporto = 1**, cioè **[HA] = [A<sup>-</sup>]** oppure **[B] = [HB<sup>+</sup>]**; tuttavia la forza del

tampone è considerata ancora accettabile finché il rapporto delle concentrazioni è compreso tra **10 e 1/10**.

Se il rapporto tra le concentrazioni dei componenti è al di fuori di questi limiti, la soluzione non è considerata un tampone.

### Come si può formare una soluzione tampone?

**In 3 modi:** in ogni caso si deve ottenere una soluzione contenente un acido debole + la sua base coniugata (o una base debole + il suo acido coniugato).

Quindi il trattamento matematico è lo stesso, qualunque sia il modo con cui è ottenuto il tampone.

**I modo:** aggiungendo ad un acido debole un suo sale contenente la base coniugata: es.  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{liq})} + \text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{s})}$ . (Oppure aggiungendo ad una base debole un suo sale contenente l'acido coniugato: es.  $\text{NH}_3_{(\text{liq})} + \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$ ). I sali si dissociano completamente per dare rispettivamente  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  o  $\text{NH}_4^+$ .

**II modo:** aggiungendo ad un acido debole (in eccesso) una base forte (in difetto), in modo da trasformare *parzialmente* l'acido debole nella sua base coniugata: es.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ (in eccesso) +  $\text{NaOH}$ (in difetto)  $\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$  (lo stesso con una base debole: es.  $\text{NH}_3$ (in eccesso) +  $\text{HCl}$ (in difetto)  $\rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ).

**III modo:** aggiungendo a un sale di un acido debole (in eccesso) un acido forte (in difetto), in modo da trasformare *parzialmente* il sale nell'acido debole coniugato: es.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (in eccesso) +  $\text{H}^+$ (in difetto)  $\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$  (lo stesso con una base debole: es.  $\text{NH}_4^+$ (in eccesso) +  $\text{OH}^-$ (in difetto)  $\rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ).

### Come si scelgono i componenti di una soluzione tampone?

La scelta delle specie che formano il tampone è, come prima cosa, **condizionata dal pH che si vuole fissare!!!**

La capacità del tampone è massima quando  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ , cioè quando  $\text{pH} = \text{pKa}$  (vedi teoria).

Quindi bisogna scegliere l'acido o la base debole con la pKa di dissociazione il più vicina possibile al pH che si vuole tamponare.

**Tolleranza:  $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$**

Ad es. in quale intervallo di pH si può adoperare efficacemente il tampone  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ? Poiché per la dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{pKa} = 4.7$ , si può adoperare tale tampone nell'intervallo compreso tra circa 3.7 e 5.7.

Per fissare il pH attorno a 7 (pH fisiologico) si usa spesso il tampone  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ : infatti per la dissociazione  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$  il  $\text{pKa} = 7.1$ . Quindi queste specie sono adatte per formare tamponi con pH compresi tra 6.1 e 8.1. Per ottenere in soluzione tali componenti si mescolano sali molto solubili e puri come  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  nelle giuste quantità; tali componenti dissociandosi completamente danno le specie volute.

**Attenzione:** nella scelta dei componenti del tampone, oltre al pKa, gioca un ruolo fondamentale anche la reattività chimica dei componenti del tampone con gli altri componenti della soluzione.

Se, ad esempio, l'attività di un enzima è influenzata dalle presenza delle specie fosfato e si vuole tamponare la soluzione a pH 7.1 ma evitare tale influenza, allora è necessario scegliere altre specie chimiche per il tampone che non contengano tali ioni e che non interagiscano con lo specifico enzima.

In letteratura si trovano moltissime ricette per preparare tamponi per ogni utilizzo.

Il pH di un tampone dipende anche dalla temperatura di utilizzo: infatti il suo pH è correlato alla pKa di equilibrio della dissociazione delle specie in soluzione che, come detto, dipende dalla temperatura come unico parametro. Tuttavia in campo biologico solitamente si eseguono ricerche in un campo ristretto di T ( $20^\circ\text{C} < T < 37^\circ\text{C}$ ) pertanto la variazione di pH con T è quasi trascurabile.

## A cosa servono?

L'aggiunta di tampone non modifica la K di equilibrio di una reazione. Tuttavia i meccanismi di moltissime reazioni chimiche nonché le loro rese sono pH dipendenti (Le Châtelier); tra queste si contano molte reazioni enzimatiche, redox e anche molte reazioni di sintesi industriale.

Per es. se un certo enzima, strutturato per avere la massima efficienza a un certo pH basico, catalizza una reazione in cui il substrato libera ioni  $H^+$ , in assenza di tamponi, dopo breve tempo diminuisce la sua efficienza perché il pH dell'ambiente di reazione diventa più acido. La presenza di un tampone basico, che neutralizzi gli ioni  $H^+$  prodotti, garantisce, in questo caso, il funzionamento ottimale dell'enzima nel tempo. La Natura ha largamente provveduto a questo problema tamponando tutti i fluidi negli esseri viventi. (Ad es., in assenza di patologie, il sangue ha  $pH = 7.4$ : i componenti del suo tampone sono molteplici, ma prevale per importanza la coppia  $H_2CO_3/HCO_3^-$ ).

Nelle soluzioni tampone le due specie sono all'equilibrio. Per determinarne il pH non occorre sapere nulla in più di quanto già si conosce sugli equilibri acido/base. **Tuttavia se si vuole si può adoperare l'equazione di Henderson-Hasselbach (H-H) che si ricava dalla solita equazione di equilibrio per la dissociazione di un acido debole.**

Si deve considerare che la K di equilibrio che si instaura tra i componenti in una soluzione non dipende dall'origine che tali componenti hanno.

Questo significa che ad es. per una coppia acido debole/base coniugata  $HA/A^-$  in equilibrio, la K è la stessa sia se  $A^-$  deriva dalla dissociazione di HA, sia se HA deriva dalla protonazione di  $A^-$ , sia se HA e  $A^-$  sono messi in soluzione indipendentemente, il primo come acido e la seconda come sale che si dissocia totalmente.

Esempio per la coppia  $CH_3COOH/CH_3COO^-$



indipendentemente dall'origine dei due componenti.

Nel caso in cui venga messo in soluzione acquosa HA puro questi si dissocia e  $[H^+] = [A^-]$

Nel caso in cui venga messa in soluzione acquosa  $A^-$  pura questa idrolizza e  $[OH^-] = [HA]$

Se invece HA e  $A^-$  vengono messi in soluzione indipendentemente o derivano rispettivamente dalla reazione  $A^- + H^+ \longrightarrow HA$  o  $HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$  allora vale sempre l'equilibrio sopra scritto ma in questo caso  $[H^+] \neq [A^-]$  e  $[OH^-] \neq [HA]$ .

Conviene scrivere l'equilibrio nella forma 
$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\log\left(\frac{K_a}{[H^+]}\right) = \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) \quad -\log[H^+] = -\log K_a + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) \quad pH = pK_a + \log\left(\frac{\frac{\text{mol } CH_3COO^-}{V}}{\frac{\text{mol } CH_3COOH}{V}}\right)$$

e dato che V si può semplificare

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{\text{mol CH}_3\text{COO}^-}{\text{mol CH}_3\text{COOH}}\right)$$

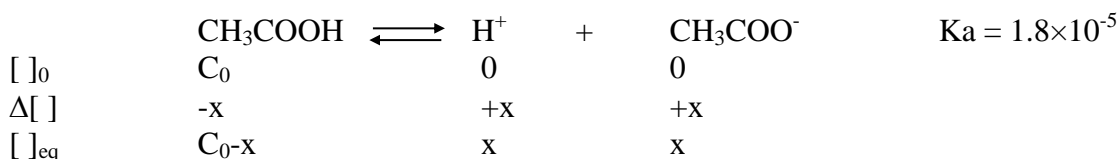
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{\text{mol A}^-}{\text{mol HA}}\right) \quad \text{nel caso generale} \quad \text{equazione Henderson-Hasselbach}$$

**Come si osserva dall'equazione ottenuta il pH di una soluzione tampone dipende dal rapporto delle moli dei componenti.**

### ATTENZIONE

Ma allora, se quando si mette un acido debole in acqua questi si dissocia parzialmente per dare la base coniugata, la soluzione che si forma è un tampone? Ovvero per ottenere un tampone basta avere un solo componente tanto questo dissociandosi forma comunque anche l'altro?

Per esempio, una soluzione di solo  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1.0 M si dissocia parzialmente col solito equilibrio:



da cui si ricava, come visto ad esempio a pag 3,  $x = 4.24 \times 10^{-3}$

È questa soluzione un tampone? Per dare la risposta si considera il rapporto

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1}{4.24 \times 10^{-3}} = 236$$

Anche se sono co-presenti le due specie in equilibrio, il rapporto delle loro concentrazioni non è compreso tra 10 e 1/10.

**Quindi un acido o una base deboli da soli non formano una soluzione tampone.**

### Caso di acido debole a cui viene aggiunta base forte:

A una serie di soluzioni tutte uguali di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 4.74$ ) con  $V = 25.0$  mL e concentrazione 0.010 M sono aggiunti rispettivamente:

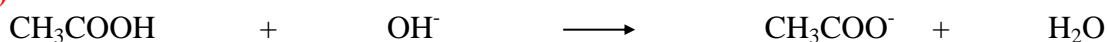
**a)** 10.0 mL di NaOH 0.010 M, **b)** 12.5 mL di NaOH 0.010 M, **c)** 20.0 mL di NaOH 0.010 M, **d)** 25.0 mL di NaOH 0.010 M, **e)** 30.0 mL di NaOH 0.010 M

Determinare il pH dopo le varie aggiunte in ogni soluzione.

Inizialmente, prima di introdurre NaOH, il pH della soluzione è quello del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  di concentrazione 0.010 M. Applicando le equazioni già viste,

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a \times C_0} = 3.38$$

#### caso a)





$n_0$	$0.01 \times 0.025 = 2.5 \times 10^{-4}$	0	0	---
$\Delta n$	0	$0.01 \times 0.01 = 1.0 \times 10^{-4}$	---	---
$n_{eq}$	$1.5 \times 10^{-4}$	0	$1.0 \times 10^{-4}$	---

Nel caso a) l'aggiunta di NaOH trasforma parzialmente  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (acido debole) in  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (base coniugata) che dunque sono co-presenti in soluzione **in rapporto di moli acido / base coniugata = 1.5**. Tale numero è compreso tra 1/10 e 10 e quindi si forma una **SOLUZIONE TAMPONE**.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{mol A}^-}{\text{mol HA}} = 4.74 - 0.18 = 4.56$$

**caso b)**

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{OH}^-$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$
$n_0$	$2.5 \times 10^{-4}$		0		0		---
$\Delta n$	0		$1.25 \times 10^{-4}$		---		---
$n_{eq}$	$1.25 \times 10^{-4}$		0		$1.25 \times 10^{-4}$		---

È il caso in cui  $\text{mol HA} = \text{mol A}^-$  cioè la semi-titolazione:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{mol A}^-}{\text{mol HA}} \quad \text{ma } \log 1 = 0 \quad \text{quindi } \text{pH} = \text{pKa} = 4.74 \quad (\text{caso più frequente negli esercizi di tamponi})$$

**caso c)**

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{OH}^-$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$
$n_0$	$2.5 \times 10^{-4}$		0		0		---
$\Delta n$	0		$2 \times 10^{-4}$		---		---
$n_{eq}$	$0.5 \times 10^{-4}$		0		$2 \times 10^{-4}$		---

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{mol A}^-}{\text{mol HA}} = 4.74 + 0.60 = 5.34$$

**caso d)**

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{OH}^-$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$
$n_0$	$2.5 \times 10^{-4}$		0		0		---
$\Delta n$	0		$2.5 \times 10^{-4}$		---		---
$n_{eq}$	0		0		$2.5 \times 10^{-4}$		---

Non è più un tampone infatti uno dei due componenti  $\text{CH}_3\text{COOH}$  viene tutto consumato da NaOH. È il caso della titolazione, quindi si forma solo  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  che è un anione basico che quindi reagisce con  $\text{H}_2\text{O}$  (idrolisi basica).

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2.5 \times 10^{-4} / 0.050 = 0.0050 = C_0$$

	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
[ ] <sub>0</sub>	$C_0$		0      0
$\Delta[ ]$	-x		+x      +x
[ ] <sub>eq</sub>	$C_0 - x$		x      x

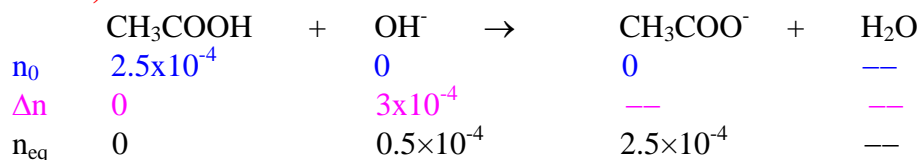
$$K_b = x^2 / (C_0 - x)$$

$$K_b = x^2 / C_0, \quad \text{da cui } x = \sqrt{K_b C_0} \quad [\text{OH}^-] = x = 1.66 \times 10^{-6} \quad \text{pOH} = 5.77 \quad \text{pH} = 8.22$$

Anche se a causa dell'idrolisi di  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  si forma del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , la sua concentrazione è troppo bassa perché si formi un tampone.

Infatti il rapporto  $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1.66 \times 10^{-6}}{5.0 \times 10^{-3}} = 3.3 \times 10^{-4}$  che è molto più piccolo di 1/10.

**caso e)**



**Base forte  $\text{OH}^-$  +  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  non formano tampone:** in pratica è come se la base forte fosse sciolta in 55 mL di acqua.

$$[\text{OH}^-] = 0.5 \times 10^{-4} / 0.055 = 9.1 \times 10^{-4} \quad \text{pOH} = -\log(9.1 \times 10^{-4}) = 3.04, \quad \text{pH} = 11.0$$

## BASE DEBOLE A CUI VIENE AGGIUNTO ACIDO FORTE: SOLUZIONE TAMPONE

**Determinare il pH di una soluzione di V incognito, ottenuta mescolando 0.50 mol di  $\text{NH}_3$  con 0.50 mol di  $\text{NH}_4\text{Cl}$**

La soluzione è costituita da una base debole + il suo acido coniugato, infatti  $\text{NH}_4\text{Cl}$  si dissocia completamente (è un sale).  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ . Si forma quindi una soluzione tampone con le 2 specie all'equilibrio:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

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

Adoperando lo stesso trattamento matematico sopra descritto, l'equazione di Henderson-Hasselbach in questo caso assume la forma:

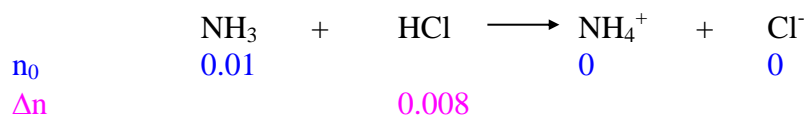
$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log\left(\frac{\text{mol NH}_4^+}{\text{mol NH}_3}\right)$$

Il pH è indipendente dal V della soluzione (vedi dimostrazione sopra).

Poiché  $\text{mol NH}_4^+ = \text{mol NH}_3$  e  $\log 1 = 0$ ,  $\text{pOH} = \text{pK}_b = \log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.7$

Quindi  $\text{pH} = 14 - 4.7 = 9.3$

**Ad una soluzione di  $\text{NH}_3$  con V = 100 mL e concentrazione 0.10 M vengono aggiunti 0.0080 mol di HCl. Determinare il pH della soluzione.  $K_b$  per  $\text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$**



$n_{\text{eq}}$             0.002            0            0.008

All'equilibrio restano 0.002 mol di  $\text{NH}_3$  + 0.008 mol di  $\text{NH}_4^+$ , cioè di una base debole + il suo acido coniugato. Dunque si forma una soluzione tampone.

$$\text{pOH} = \text{pKb} + \log\left(\frac{\text{mol NH}_4^+}{\text{mol NH}_3}\right) = 5.3$$

$$\text{pH} = 14 - 5.3 = 8.7$$

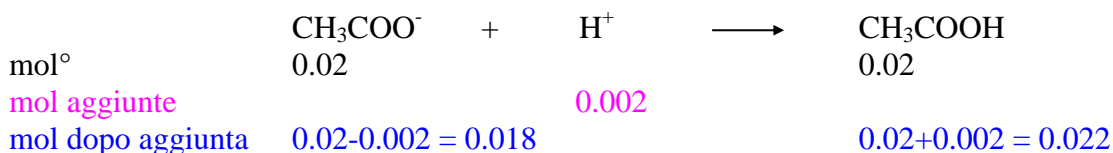
Una soluzione tampone con  $V = 200 \text{ mL}$  è costituita da  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$  entrambi a conc 0.10 M. Determinare di quanto varia il suo pH nei seguenti 2 casi: a) vengono aggiunti 10.0 mL di una soluzione HCl 0.20 M; b) vengono aggiunti 20.0 mL di una soluzione di NaOH 0.30 M.  $\text{pKa}$  per  $\text{CH}_3\text{COOH} = 4.74$

Una soluzione tampone in cui  $[\text{acido debole}] = [\text{base coniugata}]$  ha  $\text{pH} = \text{pKa}$  dell'acido debole, infatti:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) \quad \text{oppure anche} \quad \text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{\text{mol A}^-}{\text{mol HA}}\right)$$

quindi prima delle aggiunte  $\text{pH} = 4.74$

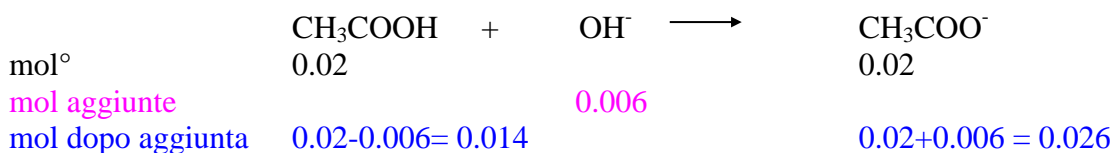
a) se si aggiunge un acido forte, una parte di  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  si trasforma in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ma  $\text{CH}_3\text{COOH}$  è sempre in equilibrio con  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  quindi vale sempre l'equazione di Henderson-Hasselbach:



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{0.018}{0.022}\right) = 4.65$$

Il pH varia di +0.09 unità

b) se si aggiunge una base forte, una parte di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  si trasforma in  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ma  $\text{CH}_3\text{COOH}$  è sempre in equilibrio con  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , quindi vale sempre l'equazione di Henderson-Hasselbach:



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{0.026}{0.014}\right) = 5.01$$

Il pH varia di -0.27 unità

Confrontare la variazione di pH nei 2 seguenti casi. a) 10.0 mL di una soluzione di HCl 0.100 M viene aggiunta a 100 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  pura; b) 10.0 mL della stessa soluzione di HCl

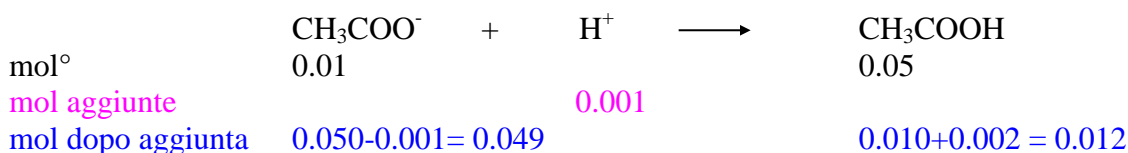
0.100 M viene aggiunta ad una soluzione tampone formata da 0.0100 mol di CH<sub>3</sub>COOH e 0.0500 mol di CH<sub>3</sub>COONa. pK<sub>a</sub> = 4.74

**caso a)** pH iniziale dell'H<sub>2</sub>O = 7.00. HCl viene diluito in H<sub>2</sub>O: [HCl] = 10 × 0.1 / 110 = 0.0091  
 pH = -log 0.0091 = 2.04 quindi la variazione di pH = 7.0 - 2.04 = 4.96

**caso b)** è un tampone in cui [base] / [acido] = 5.00, quindi è ancora un tampone efficiente.

$$\text{pH iniziale} = 4.74 + \log\left(\frac{0.050}{0.010}\right) = 5.44$$

si aggiunge un acido forte, quindi una parte di CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> si trasforma in CH<sub>3</sub>COOH ma CH<sub>3</sub>COOH è sempre in equilibrio con CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> quindi vale sempre l'equazione di Henderson-Hasselbach:



$$\text{pH dopo aggiunta HCl} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{0.049}{0.012}\right) = 5.35$$

Variazione di pH = 0.09

Confrontando le variazioni di pH ottenute nei casi **a)** 4.96 e **b)** 0.09 si evidenzia la capacità tamponante della seconda soluzione.

Sapendo che per l'equilibrio NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ⇌ NH<sub>3</sub> + H<sup>+</sup> il K<sub>a</sub> = 5.4 · 10<sup>-10</sup>, determinare qual è il pH di una soluzione tampone formata da: a) 570 mL di NH<sub>3</sub> (p.m. = 17.03) acquosa con densità 0.90 g/mL e purezza 33 % in peso e b) 70 g di NH<sub>4</sub>Cl (p.f. = 53.49 g/mol). Questo è il tampone ammoniacale che di solito si adopera per determinare la durezza dell'acqua per titolazione con EDTA

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}; \text{ si può ragionare in moli o in molarità:}$$

moli di B in 570 mL: (900 × 33)/(100 × 17.03) = 17.44 moli/L quindi in 570 mL sono contenute 17.44 × 0.57 = 9.94 moli

moli di BH<sup>+</sup>: 70 g / 53.49 g/mol = 1.31 mol

$$\text{pH} = 9.27 + \log \frac{[9.94]}{[1.31]} \quad \text{pH} = 10.15$$

Si tratta del tampone ammoniacale che viene usualmente adoperato nell'esperienza della determinazione della durezza dell'acqua e che viene corretto prima dell'uso a pH 10.00 aggiungendo una soluzione di HCl.

Come di prepara una soluzione tampone ammoniacale a pH = 10 con V = 250 mL e concentrazione finale di NH<sub>3</sub> = 8.25 M, partendo da una soluzione madre di NH<sub>3</sub> 14.5 M a cui si aggiunge NH<sub>4</sub>Cl(s) (p.f. = 53.49 g/mol)? K<sub>b</sub> = 1.8×10<sup>-5</sup>.

È necessario prelevare un certo V di NH<sub>3</sub> a concentrazione 14.5 M, metterlo in un recipiente, aggiungere ad esso una certa aliquota di NH<sub>4</sub>Cl, mescolare e infine diluire il tutto a 250 mL di V finale in modo che [NH<sub>3</sub>] sia 8.25 M e il pH sia 10.

Calcolo del V di NH<sub>3</sub> 14.5 M da prelevare: è una diluizione, V<sub>i</sub>M<sub>i</sub> = V<sub>f</sub>M<sub>f</sub>

$$V_i = V_f M_f / M_i \quad V_i = 250 \text{ mL} \times 8.25 \text{ mol/L} / 14.5 \text{ mol/L} = 142 \text{ mL che contengono } 2.06 \text{ mol}$$

L'equilibrio da considerare: NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-4</sup>

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+] \times 10^{-4}}{8.25} \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 8.25}{10^{-4}}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 1.49 \text{ mol} = 1.49 \text{ mol/L} \times 0.25 \text{ L} = 0.371 \text{ mol} = 19.8 \text{ g di NH}_4\text{Cl}$$

Il rapporto mol NH<sub>3</sub>/mol NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 2.06/0.371 = 5.56 dunque la soluzione ha ancora una buona capacità tamponante.

Teoricamente: con una buretta si prelevano 142 mL della soluzione madre di NH<sub>3</sub> 14.5 M e li si mettono in un matraccio tarato con V = 250 mL, si aggiungono nel matraccio, sotto agitazione, 19.8 g di NH<sub>4</sub>Cl e successivamente si aggiunge acqua fino alla tacca di riferimento.

In pratica: ad elevate concentrazioni di reattivi, come in questo caso, le equazioni qui riportate sono solo approssimate e quindi il pH che si ottiene non è esattamente 10. Dopo l'aggiunta di NH<sub>4</sub>Cl e prima di portare al V finale di 250 mL, si misura il pH della soluzione e lo si corregge al valore 10 con l'aggiunta di piccole aliquote di soluzioni di HCl o NaOH concentrate.

Si vuole preparare 200 mL di una soluzione tampone con pH = 8.8 avendo a disposizione una soluzione di HCl 0.121 M e una soluzione NH<sub>3</sub> 0.089 M. Quali volumi dei due componenti è necessario utilizzare? K<sub>b</sub> = 1.8×10<sup>-5</sup>

Se si mescolano HCl e NH<sub>3</sub> si ottiene la reazione seguente HCl + NH<sub>3</sub> → NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>

Affinché si formi una soluzione tampone è necessario che all'equilibrio siano co-presenti la base NH<sub>3</sub> e il suo acido coniugato NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: dunque bisogna aggiungere HCl in difetto.

Siano V<sub>a</sub> = V di HCl e V<sub>b</sub> = V di NH<sub>3</sub> V<sub>a</sub> < V<sub>b</sub> e inoltre V<sub>a</sub> + V<sub>b</sub> = 200 mL = 0.200 L

Inoltre si rammenta che mol = M×V e pH + pOH = 14.

	HCl	+	NH <sub>3</sub>	→	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup>
mol iniz	0.121×V <sub>a</sub>		0.089×V <sub>b</sub>		0		
moli equil	0		0.089×V <sub>b</sub> - 0.121×V <sub>a</sub>		0.121×V <sub>a</sub>		

Poiché sono co-presenti NH<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> si può considerare l'equilibrio e la relativa espressione della costante:

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}$$

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-5.2} = 6.3 \times 10^{-6} \quad \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{6.3 \times 10^{-6}} = 2.8$$

Il rapporto è in concentrazioni all'equilibrio, ma dividendo numeratore e il denominatore per il volume (che è lo stesso nei due casi) si ottiene il rapporto in moli all'equilibrio.

$$\frac{\text{mol NH}_4^+}{\text{mol NH}_3} = 2.8 \quad \frac{0.121 \times V_a}{0.089 \times V_b - 0.121 \times V_a} = 2.8$$

L'ultima equazione scritta contiene 2 incognite,  $V_a$  e  $V_b$ , ma si sa che  $V_a + V_b = 200$  mL.

Esprimendo  $V_b$  nella seconda equazione e sostituendolo nella prima:

$$V_b = 200 - V_a$$

$$\frac{0.121 \times V_a}{0.089 \times (200 - V_a) - 0.121 \times V_a} = 2.8 \quad 0.121V_a = 2.8[0.089(200 - V_a) - 0.121V_a]$$

$$0.121V_a = 49.84 - 0.249V_a - 0.339V_a \quad 0.709V_a = 49.84 \quad V_a = 70.3 \text{ mL}$$

$$V_b = 200 - 70.3 = 129.7 \text{ mL}$$

Dunque per ottenere il risultato voluto si devono mescolare 70.3 mL della soluzione di HCl 0.121 M con 129.7 mL della soluzione di  $\text{NH}_3$  0.089 M.

## IL TAMPONE FOSFATO

Come è stato detto, si forma un tampone quando un acido debole e la sua base coniugata sono co-presenti in soluzione in un rapporto di concentrazioni compreso tra 10 e 1/10 (lo stesso vale per una base debole + acido coniugato), il che equivale a dire che, scelto il pH, si deve prendere in considerazione acidi o basi il cui  $\text{pK} = \text{pH} \pm 1$ .

Per ottenere soluzioni con pH attorno a 7 (pH fisiologico), talora viene adoperato il tampone fosfato che è costituito da miscele di opportune quantità di  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

$\text{H}_3\text{PO}_4$  è un acido tri-protico con 3 costanti di dissociazione relative ai seguenti equilibri in soluzione:



L'equilibrio 2) è quello con  $\text{pK}$  più vicino a 7.

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{pH} = \text{pK}_2 + \log \left( \frac{\text{mol HPO}_4^{2-}}{\text{mol H}_2\text{PO}_4^-} \right)$$

**Esempio: qual è il pH di una soluzione con  $V = 100$  mL contenente 1.42 g di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (mm 142 g/mol) e 1.20 g di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (mm 120 g/mol)?**

$$\text{mol Na}_2\text{HPO}_4 = 1.42 \text{ g} / 142 \text{ g/mol} = 0.0100$$

$$\text{mol NaH}_2\text{PO}_4 = 1.20 \text{ g} / 120 \text{ g/mol} = 0.0100$$

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  si dissocia completamente (è un sale) in  $2\text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$  (0.0100 mol)

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  si dissocia completamente (è un sale) in  $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$  (0.0100 mol)

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{0.0100}{0.0100} = \text{pK} = 7.1$$

Come varia il pH del tampone se si aggiungono 500 mL di H<sub>2</sub>O?

Il pH non cambia, infatti nell'equazione non compaiono concentrazioni ma mol.  
(Ovviamente questo è valido fino a che non diventano importanti altri equilibri in soluzione come quello di autoprotolisi di H<sub>2</sub>O, quindi per concentrazioni del tampone di almeno 1×10<sup>-5</sup> M)

Qual è il pH di una soluzione con V = 100 mL contenente 0.500 g di Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (mm 142 g/mol) e 4.00 g di NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (mm 120 g/mol).

$$\text{mol Na}_2\text{HPO}_4 = 0.500 \text{ g} / 142 \text{ g/mol} = 0.00345$$

$$\text{mol NaH}_2\text{PO}_4 = 4.00 \text{ g} / 120 \text{ g/mol} = 0.0333$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{0.00345}{0.0333} = 7.1 - 0.985 = 6.1$$

È ancora un tampone efficiente?

Il rapporto mol HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / mol H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> = 0.10, quindi è un tampone al limite delle sue capacità.

## TAMPONE CARBONATO

Il sangue umano è una soluzione tamponata a pH 7.4. Sono presenti vari sistemi tampone nel sangue (come quello fosfato e quello dovuto a vari sistemi proteici) tra tutti il più importante è quello costituito da H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (che si produce dalla reazione CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) e dallo ione HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, con concentrazioni tipiche [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 0.0012 M e [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0.024 M. Dato che il rapporto delle loro concentrazioni = 20, il tampone plasmatico H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> è al di fuori del limite delle condizioni di maggior efficienza. La maggior concentrazione di ioni bicarbonato permette però al sangue di tamponare più facilmente sostanze acide, che rappresentano i principali cataboliti versati nel sangue (acido lattico, acidi urici etc). In altre parole l'organismo si difende meglio dagli squilibri legati a eccesso di acidi piuttosto che a eccessi di basi.

Le due specie coinvolte sono in equilibrio con pKa = 6.1  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6.1 + 1.30 = 7.4$$

## TAMPONE TRIS

Il **tris** (abbreviazione comune per il tris-(idrossimetil)-amminometano) è un composto basico molto adoperato in biologia per formare tamponi con pH debolmente basico. K<sub>a</sub> per il tris = 5.0×10<sup>-9</sup> e mm tris = 121.137 g/mol

Si vuole preparare una soluzione tampone mescolando del tris (solido) + HCl in difetto (soluzione), in modo da trasformare parzialmente il tris nella forma protonata Htris<sup>+</sup>. Determinare quanti g di tris a quanti mL di HCl 1.00 M si devono mescolare per preparare una soluzione tampone di concentrazione 0.046 M e con V = 0.500 L a pH = 8.2.

Il tris reagisce con  $H^+$  compostandosi da base per dare  $Htris^+$ ,  $H^+ + tris \rightleftharpoons Htris^+$   
 si può quindi scrivere l'equilibrio di dissociazione del quale si conosce la  $K_a$

$$K_a = \frac{[H^+][tris]}{[Htris^+]} \quad \frac{[tris]}{[Htris^+]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{5.0 \times 10^{-9}}{10^{-8.10}} = 0.63$$

Dalla definizione di concentrazione di un tampone:  $[tris] + [Htris^+] = 0.046 \text{ M}$ : sostituendo nell'equazione precedente:  $\frac{0.046 - [Htris^+]}{[Htris^+]} = 0.63$

Si ricava  $[Htris^+] = 0.028 \text{ M}$  che deriva tutto dalla reazione del tris con  $H^+$  (da HCl aggiunto)

In una soluzione con  $V = 0.500 \text{ L}$  e conc  $0.028 \text{ M}$  sono contenute:  $0.5 \times 0.028 = 0.014 \text{ mol}$  di  $Htris^+$  che derivano dalla reazione  $tris + HCl$  (in difetto): quindi al tris si devono aggiungere  $0.014 \text{ mol}$  di HCl: poiché la soluzione di HCl dalla quale effettuare il prelievo ha concentrazione  $1.00 \text{ M}$ , si devono prelevare:  $1 \text{ mol} : 1000 \text{ mL} = 0.014 \text{ mol} : x \text{ mL}$   $x = 14 \text{ mL}$ .

Poiché tutto il tris presente, sia quello che resta tale sia quello che reagisce con  $H^+$  per dare  $Htris^+$  ha conc  $0.046 \text{ M}$ , quanti g di tris si devono pesare per ottenere una soluzione con  $V = 0.500 \text{ L}$  e concentrazione  $0.046 \text{ M}$ ?

$$\text{mol tris} = 0.046 \times 0.5 = 0.023 \text{ pari a } 0.023 \times 121.137 = 2.8 \text{ g}$$

Riassunto:  $2.8 \text{ g}$  di tris vengono messi in un matraccio tarato da  $500 \text{ mL}$ , si aggiunge una certa aliquota di acqua e si mescola bene. Con una pipetta volumetrica si aggiungono  $14 \text{ mL}$  della soluzione  $1.00 \text{ M}$  di HCl, si mescola e si porta a volume.

**Quanti mL di NaOH di concentrazione  $0.500 \text{ M}$  si devono aggiungere a  $10.0 \text{ g}$  di tris cloridrato ( $mm = 157.597 \text{ g/mol}$ ) per avere un tampone con  $\text{pH} = 7.60$  e  $V$  finale  $250 \text{ mL}$ ?  $\text{p}K_a$  per il tris =  $8.075$ .**

Il tris cloridrato (abbr. BHCl) è il sale del tris con  $Cl^-$  e che si dissocia completamente in  $BH^+ + Cl^-$   
 Le moli di  $BH^+$  sono  $g/mm = 10.0 \text{ g} / 157.597 \text{ g/mol} = 0.0635$

si usa l'equazione di H-H

	$BH^+$	+	$OH^-$	$\longrightarrow$	$B$	+	$H_2O$
$n_0$	0.0635		x		0		
$\Delta n$	-x				x		
$n_{eq}$	0.0635-x				x		

Dalla H-H  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{mol B}}{\text{mol BH}^+}$   $7.60 = 8.075 + \log \frac{x}{0.0635 - x}$

$$-0.475 = \log \frac{x}{0.0635 - x} \quad 10^{-0.475} = \frac{x}{0.0635 - x} \quad x = 0.0159 \text{ mol}$$

Se la soluzione ha concentrazione  $0.500 \text{ M}$  allora si devono prelevare  $0.0159 \text{ mol} / 0.500 \text{ mol/L} = 0.0318 \text{ L} = 31.8 \text{ mL}$ .

## NOTE FINALI

La misura del pH permette di determinare se una soluzione è acida o basica, cioè se  $[H^+] > [OH^-]$  ma nulla dice su altre caratteristiche della soluzione, cioè sul numero dei suoi componenti o sulla formazione di tamponi o sulla forza o sulla concentrazione delle specie presenti.



### **A parità di concentrazioni**

- a) una soluzione contenente un acido forte mostra  $\text{pH} <$  rispetto a quella contenente un acido debole;
- b) una soluzione contenente una base forte mostra  $\text{pH} >$  rispetto a quella contenente una base debole.

### **Soluzioni a concentrazione diversa**

Tuttavia una soluzione di un acido debole ma di elevata concentrazione può avere  $\text{pH} <$  rispetto a quella contenente un acido forte ma diluito e allo stesso modo una soluzione di una base debole ma di elevata concentrazione può avere  $\text{pH} >$  rispetto a quella contenente una base forte ma diluita.

Spesso si usa titolare le soluzioni per avere ulteriori informazioni sul loro contenuto. Eseguire una titolazione acido-base di una soluzione significa determinare come varia il suo  $\text{pH}$  in funzione dell'aggiunta di aliquote note di un acido o una base forti. L'analisi della forma delle curve di titolazione (il  $\text{pH}$  della soluzione sull'asse  $y$  e i mL di acido o base forti aggiunti sull'asse  $x$ ) permette in molti casi di avere ulteriori informazioni sulla natura delle soluzioni.

[Mxyzptk](#)