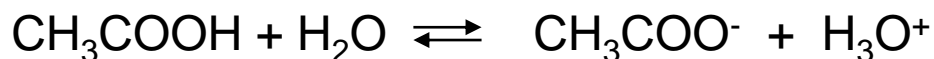


Soluzioni Tampone

Soluzioni Tampone

Calcoliamo adesso il pH di una soluzione 0,1 M di acido acetico. ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)



I	C_a	0	0
V	$-x$	$+x$	$+x$
E	$C_a - x$	$+x$	$+x$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{C_a - x} \approx \frac{x^2}{C_a} \rightarrow$$
$$x \approx \sqrt{C_a \cdot K_a} = \sqrt{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

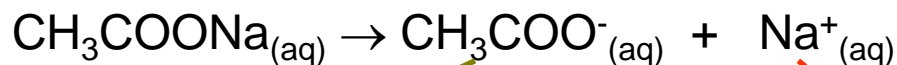
$$x = 1,34 \cdot 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,34 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,87$$

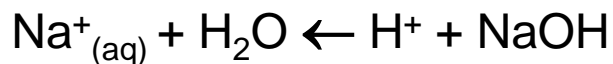
Avevamo visto che per una soluzione 0,1 M di acetato di sodio il pH risulta

$$\text{pH} = 8,87$$

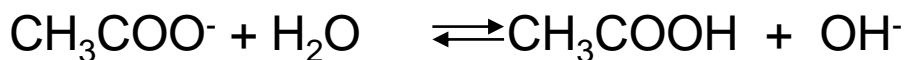
Calcoliamo adesso il pH di una soluzione 0,1 M di acetato di sodio. ($K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$)



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = C_s$$



non succede nulla



si ha idrolisi

I	C_s	0	0
V	$-x$	$+x$	$+x$
E	$C_s - x$	$+x$	$+x$

$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{C_s - x} \approx \frac{x^2}{C_s}$$

$$x = \sqrt{C_s \cdot 5,56 \cdot 10^{-10}} = \sqrt{0,1 \cdot 5,56 \cdot 10^{-10}} = 7,46 \cdot 10^{-6}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 7,46 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = -\log(7,46 \cdot 10^{-6}) = 5,13$$

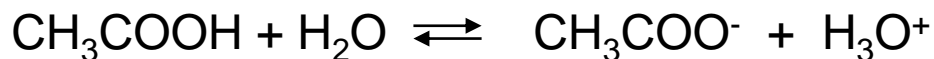
$$pK_w = pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,13 = 8,87$$

Acido acetico 0,1 M CH_3COOH

$$\text{pH} = 2,87$$

Se ad 1 litro di queste soluzioni aggiungo 0,01 mol di HCl la variazione del pH sarà:



I	0,1	0	0,01
V	-x	+x	+x
E	0,1-x	+x	0,01+x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,01 + x)}{0,1 - x}$$

ma $x \ll 0,01$ quindi

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,01)}{0,1} \rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

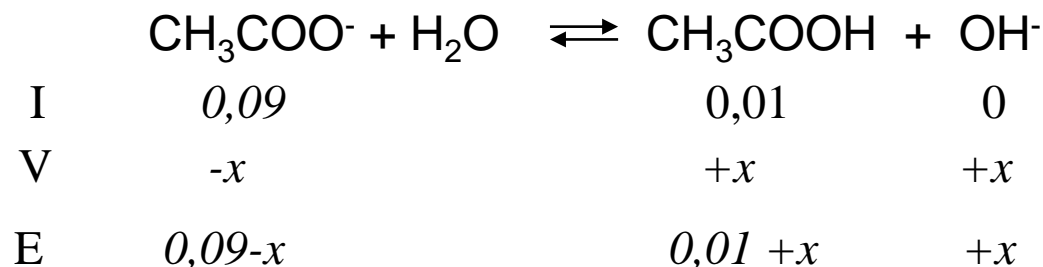
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(x + 0,01) = \\ &= -\log(0,01 + 1,8 \cdot 10^{-4}) = -\log(0,01018) = 1,99 \end{aligned}$$

$$\Delta \text{pH} = 2,87 - 1,99 = 0,88$$

Acetato di sodio 0,1 M CH_3COONa

$$pH = 8,87$$

Se ad 1 litro di queste soluzioni aggiungo 0,01 mol di HCl la variazione del pH sarà:



$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (0,01 + x)}{0,09 - x}$$

ma $x \ll 0,01$ quindi

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (0,01)}{0,09} \rightarrow x = 5,56 \cdot 10^{-10} \frac{0,09}{0,01} = 5,04 \cdot 10^{-9}$$

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = -\log(x) = \\ = -\log(5,04 \cdot 10^{-9}) = 8,30$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 8,30 = 5,7$$

$$\Delta pH = 8,87 - 5,70 = 3,17$$

Acido acetico 0,1 M
 CH_3COOH

$$\text{pH} = 2,87$$

$$\Delta\text{pH} = 2,87 - 1,99 = 0,88$$

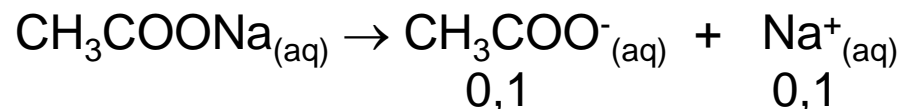
Acetato di sodio 0,1 M
 CH_3COONa

$$\text{pH} = 8,87$$

$$\Delta\text{pH} = 8,87 - 5,70 = 3,17$$

Se ad 1 litro di queste soluzioni aggiungo 0,01 mol di HCl la variazione del pH sarà:

Se la nostra soluzione è costituita da 1 litro di acqua con aggiunta di 0,1 Mol di acido acetico (C_a) e 0,1 mol di acetato di sodio (C_s) il pH sarà:



I	C_a	C_s	0
V	$-x$	$+x$	$+x$
E	$C_a - x$	$C_s + x$	$+x$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (C_s + x)}{C_a - x}$$

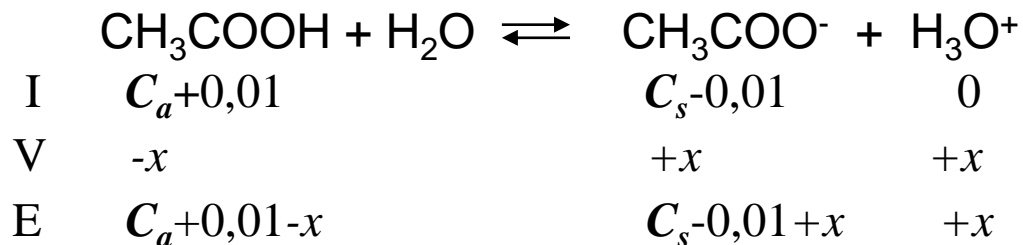
ma $x \ll (C_a \text{ e } C_s)$ quindi

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot C_s}{C_a} \rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{C_a}{C_s} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,745$$

Se la nostra soluzione è costituita da 1 litro di acqua con aggiunta di 0,1 Mol di acido acetico (C_a) e 0,1 mol di acetato di sodio (C_s) il pH è: $pH = 4,745$

Se a questa soluzione aggiungo 0,01 mol di HCl la variazione del pH sarà:



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (C_s - 0,01 + x)}{C_a + 0,01 - x}$$

ma $x \ll (C_a \text{ e } C_s)$ quindi

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (C_s - 0,01)}{(C_a + 0,01)} \rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,11}{0,09} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2,2 \cdot 10^{-5}) = 4,658$$

$$\Delta pH = 4,745 - 4,658 = 0,087$$

Quindi l'aggiunta di 0,01 mol di acido cloridrico provoca una variazione del pH di:

ΔpH

5,00 in 1 litro *acqua pura*

3,14 in 1 litro di *soluzione 0,1 M acetato di sodio*

0,88 in 1 litro di *soluzione 0,1 M acido acetico*

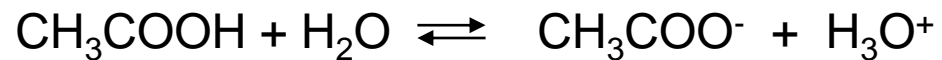
0,087 in 1 litro di *soluzione 0,1 M acido acetico e 0,1 M acetato di sodio*

Come si vede la soluzione contenente acido acetico (acido debole) ed un suo sale (acetato di sodio), e quella che fa variare meno (tampona) il pH.

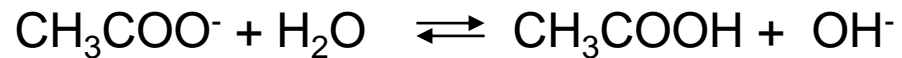
Definizione: Sono dette **soluzioni tampone** quelle soluzioni *il cui pH subisce piccole variazioni per aggiunta moderata di acido o di base.*

Una soluzione tampone è normalmente costituita da un acido debole in presenza di un suo sale con una base forte oppure da una base debole in presenza di un suo sale con un acido forte

Se aggiungo dell'acido (forte) che libera ioni H_3O^+

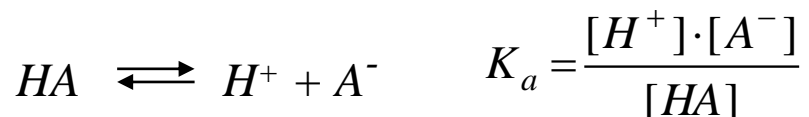


Se aggiungo della base (forte) che libera ioni OH^-

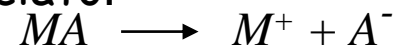


Consideriamo una soluzione di un *acido debole*, HA, in presenza di un suo *sale* con una *base forte* (MA).

Per l'acido si ha



Il sale che è un elettrolita forte è completamente dissociato.



All'equilibrio le concentrazioni [HA] ed [A⁻] saranno C_a ed C_s rispettivamente quindi:

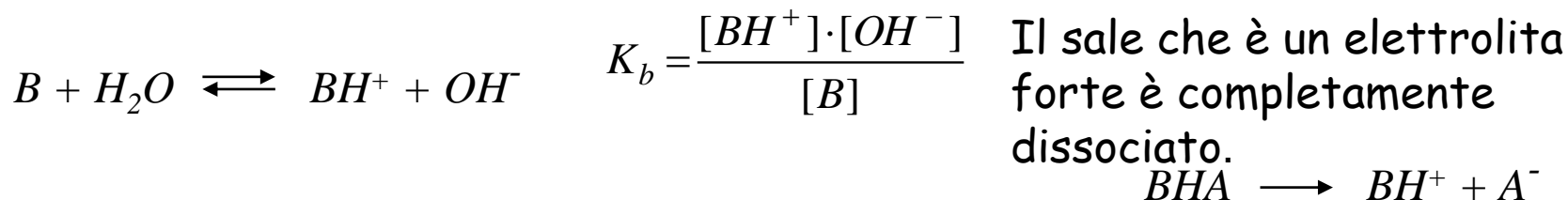
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot C_s}{C_a} \rightarrow [H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

Equazioni di Henderson e Hasselbach

$$pH = -\log\left(K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}\right) = -\log(K_a) - \log\left(\frac{C_a}{C_s}\right) \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right)$$

Consideriamo una soluzione di un *base debole*, B, in presenza di un suo *sale* con una *acido forte* (BHA).

Per la base si ha



All'equilibrio le concentrazioni [B] ed [BH⁺] saranno C_b ed C_s rispettivamente quindi:

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-] \cdot C_s}{C_b} \rightarrow [OH^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$$

$$pOH = -\log\left(K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}\right) = -\log(K_b) - \log\left(\frac{C_b}{C_s}\right) \Rightarrow pOH = pK_b + \log\left(\frac{C_s}{C_b}\right)$$

Equazioni di Henderson e Hasselbach

$$pK_w = pH + pOH = 14 \rightarrow pH = 14 - pOH$$

Dalle equazioni di Henderson e Hasselbach si vede che se il rapporto C_a/C_s o C_b/C_s varia poco allora la variazione del pH sarà quasi nulla → quindi la quantità massima di acido o di base che si può aggiungere ad una soluzione tampone $\sim (1/50 \div 1/100)$ di C_a e C_s (opp C_b e C_s).

Inoltre si dimostra che a parità di aggiunta di acido o base, quando il C_a/C_s (o C_b/C_s) = 1 la variazione del pH è minima.

Quindi il miglior potere tamponante si ha per: $pH = pK_a$ (opp $pOH = pK_b$).
In pratica si ha una capacità tamponante soddisfacente per:

$$pH = pK_a \pm 1 \quad \text{cioè per rapporti} \quad \frac{1}{10} < \frac{C_a}{C_s} < 10$$

Definizione: La **Capacità (o Potere) Tamponante** viene valutata in base al numero di equivalenti di acido forte (o di base forte) che bisogna aggiungere perché il pH di 1 litro di soluzione vari di 1 unità.

1) *L'equilibrio di tamponamento è un equilibrio acido-base*

2) Una soluzione **tampone** è una soluzione contenente un acido debole e la sua base coniugata (o base debole ed il suo acido coniugato) in concentrazioni (circa) uguali e in ogni caso tali che $1/10 < C_a/C_s < 10$;

3) Il campo di pH in cui una soluzione, come al punto 2), si comporta come tampone è

$$pH_{\text{tamponamento}} = pK_a \pm 1$$

4) Perché una soluzione **tampone** mantenga soddisfacentemente costante (variazione 2^a cifra decimale) il suo pH a seguito di aggiunta o sottrazione di ioni $[H_3O^+]$ opp $[OH^-]$, è necessario che le quantità di questi sia almeno 50 volte minore della quantità delle specie tamponanti

Acido cloridrico	HCl	Cl ⁻	molto grande	
Nome	Acido	Base coniugata	K_a	pK_a

Acido solforoso	H ₂ SO ₃ , SO ₂ (aq)	HSO ₃ ⁻	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,85
Ione idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Acido cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,94
Acido fosforico	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Acido cloroacetico	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Acido fluoridrico	HF	F ⁻	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Acido nitroso	HNO ₂	NO ₂ ⁻	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Acido formico	HCOOH	HCOO ⁻	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Acido benzoico	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19
Acido azotidrico	HN ₃	N ₃ ⁻	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Acido acetico	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Acido carbonico	H ₂ CO ₃ , CO ₂ (aq)	HCO ₃ ⁻	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,35
Ione idrogenosolfito	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Acido solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Ione diidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acido ipocloroso	HClO	ClO ⁻	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Acido cianidrico	HCN	CN ⁻	$6,17 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ione ammonio	NH ₄ ⁺	NH ₃	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Acido borico	H ₃ BO ₃ · H ₂ O	B(OH) ₄ ⁻	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,27
Fenolo	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Ione idrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Ione metilammonio	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Perossido di idrogeno	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Ione idrogenofosfato	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	$2,1 \cdot 10^{-13}$	12,68
Ione idrogenosolfuro	HS ⁻	S ²⁻	$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,00
Etanolo	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ O ⁻	molto piccola	
Ammoniaca	NH ₃	NH ₂ ⁻	molto piccola	

Da quanto detto:

Un tampone costituito da:

1) Acido fluoridrico e ione fluoruro

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 3,18 \pm 1$$

$$2,18 \leq pH_{tamp.} \leq 4,18$$

2) Acido acetico e ione acetato

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 4,75 \pm 1$$

$$3,75 \leq pH_{tamp.} \leq 5,75$$

3) Acido solfidrico e ione idrogenosolfuro

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 7,04 \pm 1$$

$$6,04 \leq pH_{tamp.} \leq 8,04$$

4) Ammoniaca e ione ammonio

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 9,25 \pm 1$$

$$8,25 \leq pH_{tamp.} \leq 10,25$$

opp $pOH_{tamp.} = pK_b \pm 1$

$$= 4,75 \pm 1$$

$$3,75 \leq pOH_{tamp.} \leq 5,75$$

Acido cloridrico HCl Cl⁻ molto grande

Nome	Acido	Base	K_a	pK_a
coniugata				

ES	Acido solforoso	H ₂ SO ₃ , SO ₂ (aq)	HSO ₃ ⁻	1,54 · 10 ⁻²	1,85	na soluzione tampone a pH do acetico/acetato sodico ? E, do acetico?
5,(Ione idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,2 · 10 ⁻²	1,92	
se	Acido cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	1,1 · 10 ⁻²	1,94	
	Acido fosforico	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7,6 · 10 ⁻³	2,12	

Essendo per l'Acido acetico/ione acetato

$$pH_{tamp.} = pK_a \pm 1$$

$$= 4,75 \pm 1$$

$$3,75 \leq pH_{tamp.} \leq 5,75 \rightarrow$$

pH = 5 è compreso nell'intervallo
è quindi possibile impiegare
la coppia
(acido acetico/acetato sodico)

Ione diidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻	6,2 · 10 ⁻⁸	7,21
Acido ipocloroso	HClO	ClO ⁻	3,0 · 10 ⁻⁸	7,53
Acido cianidrico	HCN	CN ⁻	6,17 · 10 ⁻¹⁰	9,21

Per determinare il rapporto:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right) \rightarrow 5 = 4,75 + \log\left(\frac{C_s}{C_a}\right) \rightarrow$$

$$\log\left(\frac{C_s}{C_a}\right) = 0,25 \rightarrow \left(\frac{C_s}{C_a}\right) = 10^{0,25} = 1,78$$

Ione ammonio				
Acido borico				
Fenolo				
Ione idrogenocarbonato				
Ione metilammonio				
Perossido di idrogeno				
Ione idrogenofosfato				
Ione idrogenosolfuro	HS ⁻	S ²⁻	1,0 · 10 ⁻¹⁹	19,00
Etanolo	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ O ⁻	molto piccola	
Ammoniaca	NH ₃	NH ₂ ⁻	molto piccola	

Bisogna preparare 250 ml di una soluzione tamponata a pH 9,00. Quanti grammi di cloro di ammonio devono essere aggiunti a 250 ml di NH_3 0,200 M per ottenere il tampone desiderato. (assumere che V non varia)

$$\text{pf}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5$$

Avevamo visto che per la coppia
Ammoniaca /ione ammonio

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) \rightarrow 9,00 = 9,25 + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) \rightarrow$$

Quindi il numero di moli n necessari sarà:

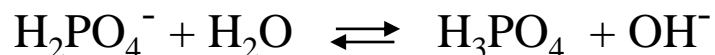
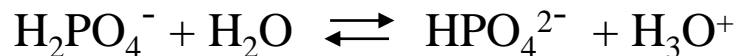
$$n = 0,356 \text{ (mol/l)} * 0,25 \text{ (l)} = \mathbf{0,089 \text{ mol di NH}_4\text{Cl}}$$

In grammi sarà:

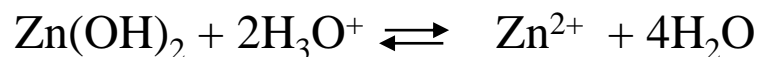
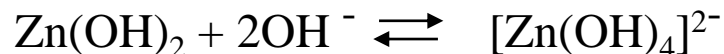
$$n \cdot \text{pf} = 0,089 \cdot 53,5 \text{ gr} = \mathbf{4,76 \text{ gr di NH}_4\text{Cl}}$$

Anfotere o Anfolit = sostanze che a seconda delle condizioni si comportano da donatori o accettori di protoni

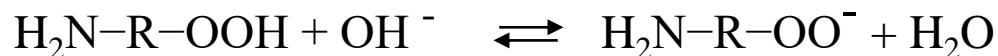
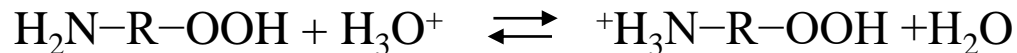
(a) Anioni intermedi di un acido poliprotico;



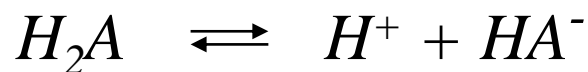
(b) Idrossidi metallici, come ad esempio $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$;



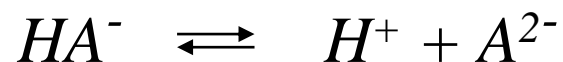
(c) Sostanze biologicamente importanti come gli *amminoacidi*



Consideriamo un acido biprotico debole, H_2A .



$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$

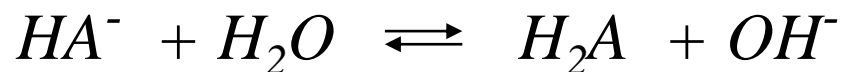


$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

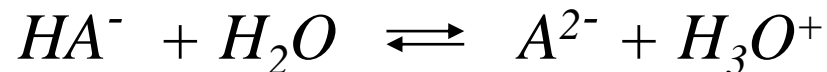
Un suo Sale idrogenato, MHA , in soluzione si dissocia completamente



Lo ione M^+ non reagisce con l'acqua, mentre HA^- instaura i seguenti equilibri



$$K_i = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]}$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Ad esempio il pH di una soluzione di bicarbonato di sodio (NaHCO_3) sarà:

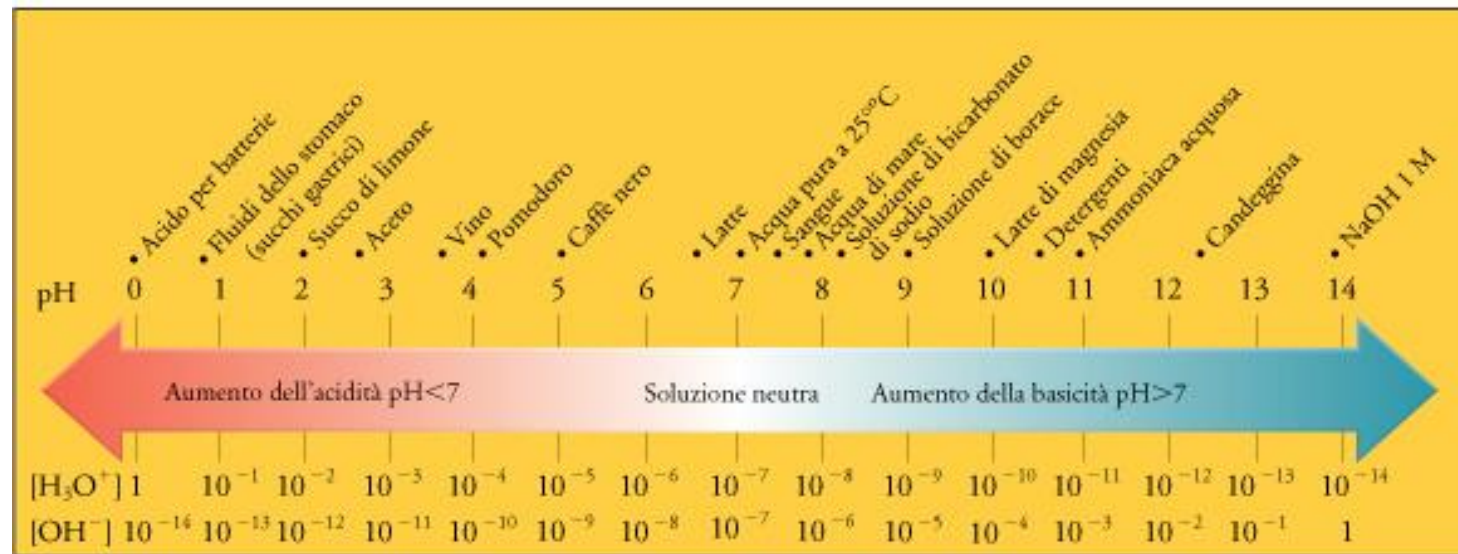
$$K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7};$$



$$K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}.$$

$$[H^+] = \sqrt{4,3 \times 10^{-7} \cdot 4,8 \times 10^{-11}} = \sqrt{20,64 \times 10^{-18}} = 4,54 \times 10^{-9}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(4,54 \times 10^{-9}) = 8,34$$



Legge della Diluizione di “Ostwald”

Un *elettrolita debole* è tanto più dissociato quanto più la soluzione è diluita.

$$\text{Ionizzazione Percentuale (IP)} = \frac{\text{Quantità di acido (AH) ionizzato}}{\text{Quantità di acido (AH) iniziale}} \times 100$$

In generale, per tutti gli *acidi poliprotici* si ha che:

$$K_{a1} > K_{a2} \text{ ed eventualmente } K_{a2} > K_{a3}$$

E per molti *acidi poliprotici* inorganici si ha

$$K_{a1}/K_{a2} \approx 10^5 \quad (\text{ed eventualmente } K_{a2}/K_{a3} \approx 10^5)$$

Per cui la concentrazione degli ioni *idronio*, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, nelle soluzioni acquose di *acidi poliprotici* è dovuta essenzialmente alla prima dissociazione.