

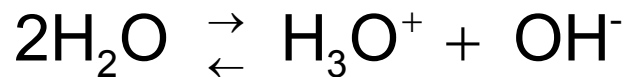
Esperienza 2 Parte A SOLUZIONI TAMPONE

Lo scopo di queste prove è osservare il comportamento di una soluzione tampone **acido acetico/acetato di sodio** (CH_3COOH CH_3COONa) per aggiunte di **acido forte** (HCl) o **base forte** (NaOH).

Si confrontano tre soluzioni **A B e C** per valutare l'effetto della concentrazione dell'**acido acetico** c_a e del sale (**acetato di sodio**) c_s sulle proprietà del tampone

In particolare si andranno a valutare l'effetto della concentrazione totale $c_s + c_a$ e del rapporto fra le concentrazioni dei componenti c_s/c_a

- **INTRODUZIONE: il pH**
- Definizione: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
- Analogamente si può definire $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$
- Queste due grandezze non sono indipendenti ma regolate dall'equilibrio di **autoprotolisi** dell'acqua



Questo equilibrio ha costante $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$

Quindi per ogni soluzione $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

ACQUA PURA

In H₂O pura: $[H_3O^+] = [OH^-]$

- le due specie provengono dallo stesso processo (dissociazione dell'acqua) e si formano in rapporto stechiometrico cioè 1 a 1
- Pertanto in acqua pura $pH=7$

SOLUZIONE CONTENENTE SOLO ACIDO FORTE

Un acido forte è interamente dissociato: $[H^+] = c_a$

Es. se $c_{HCl} = 0.1$ M il pH sarà: $pH = -\log(0.1) = 1$

SOLUZIONE CONTENENTE SOLO BASE FORTE

Una base forte è interamente dissociata: $[\text{OH}^-]=c_b$

Es $c_{\text{NaOH}}=0.1 \text{ M}$ $\text{pOH}=-\log(0.1)=1$ $\text{pH}=14-1=13$

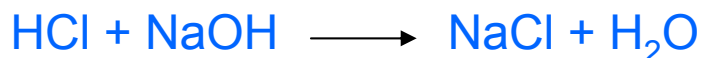
SOLUZIONE CONTENENTE SIA ACIDO FORTE che BASE FORTE

Acido e base si **neutralizzano** per dare un sale.

Occorre confrontare quante moli di acido e di sale sono presenti. La specie in difetto (numero minore di moli) **sarà completamente neutralizzata**.

Es. HCl 0.2 M e NaOH 0.1 M

Ogni litro contiene 0.2 mol di HCl e 0.1 mol di NaOH. Avviene la reazione:



A seguito della reazione il reagente NaOH si neutralizza interamente consumando 0.1 mol di HCl.

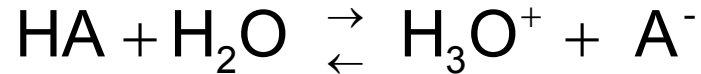
Dopo la neutralizzazione avremo 0.1 mol di NaCl (che non influenza il pH) e 0.1 mol di HCl.

Il pH sarà quindi quello di una soluzione 0.1M di HCl (pH=1)

SOLUZIONE CONTENENTE SOLO ACIDO DEBOLE

L'acido è solo parzialmente dissociato

Secondo l'equilibrio



Indicando con K_a la costante di acidità:

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

Se assumiamo che tutto lo ione H_3O^+ provenga dalla dissociazione dell'acido (questo è vero se non ci sono altri acidi in soluzione e se la concentrazione dell'acido debole è abbastanza grande)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = x$$

Inoltre, essendo l'acido poco dissociato, $[\text{HA}]$ sarà circa uguale alla concentrazione analitica dell'acido

$$[\text{HA}] = c_a - x \cong c_a$$

- In questo modo abbiamo un **espressione molto semplice per il pH**

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = \sqrt{K_a c_a}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}c_a)$$

- **Es.** Soluzione 1 M di CH_3COOH ($\text{p}K_a=4.74$) $\text{pH}=2.37$

- **SOLUZIONE CONTENENTE SOLO BASE DEBOLE**

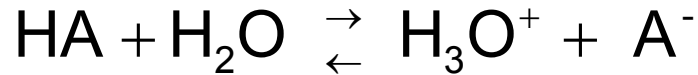
- In modo del tutto analogo a quanto visto per gli acidi deboli

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_b}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \text{p}c_b)$$

- **SOLUZIONE CONTENENTE UN ACIDO DEBOLE E UN SUO SALE CON UNA BASE FORTE (TAMPONE)**

A determinare il pH è ancora l'equilibrio:



Indicando con K_a la costante di acidità:
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Se c_a e c_s sono la **concentrazione analitica** dell'acido HA e del sale MA (dove M è un metallo es Na o K) e x è la concentrazione di HA che si dissocia a seguito dell'equilibrio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{A}^-] = c_s + x$$

$$[\text{HA}] = c_a - x$$

Sostituendo queste tre espressioni si ottiene il valore esatto del pH

- Spesso basta una **soluzione semplificata**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{A}^-] \cong c_s$$

$$[\text{HA}] \cong c_a$$

- Da cui segue

$$k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]c_s}{c_a}$$

$$\text{pH} = \text{pk}_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

Es. mescoliamo 0.5 litri di CH_3COOH 1 M e 0.5 litri di CH_3COONa 1 M ($\text{pk}_a, \text{CH}_3\text{COOH} = 4.74$)

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

$$n_a = c_a \times V_a = 0.5 \text{ mol}$$

$$n_s = c_s \times V_s = 0.5 \text{ mol}$$

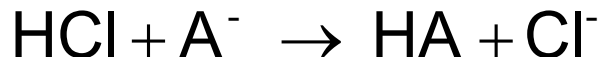
$$V_{\text{totale}} = 0.5 + 0.5 = 1 \text{ litro}$$

$$c_a = 0.5 \text{ M} \quad c_s = 0.5 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{pk}_a + \log \frac{c_s}{c_a} = 4.74 + \log 1 = 4.74$$

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**

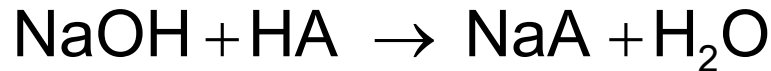
$$n_a = 0.5 + 0.01 = 0.51 \text{ mol} \quad n_s = 0.5 - 0.01 = 0.49 \text{ mol} \quad V_{\text{totale}} = 1 + 0.01 = 1.01 \text{ litri}$$

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

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

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**

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

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

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

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

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**

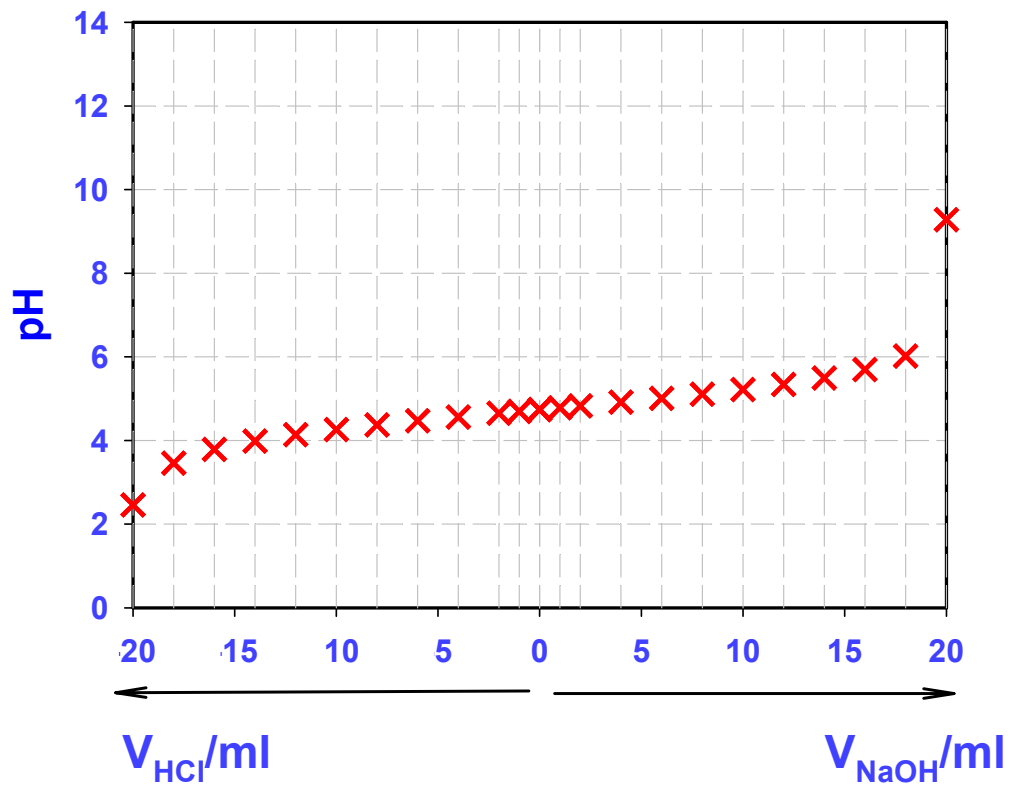
$$pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 4.74 = 9.26$$

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

$$pH = 14 - pOH = 9.13$$

V_{HCl}/ml	pH sol A
0	4,74
1	4,69
2	4,65
4	4,56
6	4,47
8	4,37
10	4,26
12	4,13
14	3,98
16	3,78
18	3,46
20	2,46

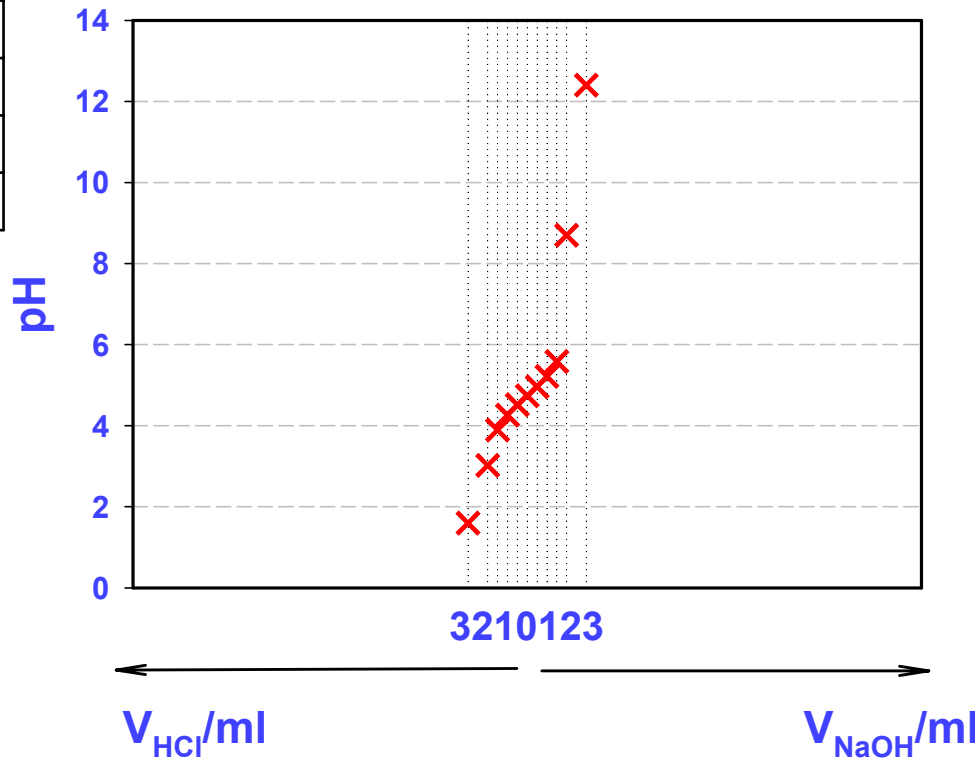
Soluzione A



$V_{\text{NaOH}}/\text{ml}$	pH sol A
0	4,74
1	4,78
2	4,82
4	4,91
6	5,00
8	5,10
10	5,21
12	5,34
14	5,49
16	5,69
18	6,01
20	9,28

$V_{\text{HCl}} / \text{ml}$	pH sol B
0	4,74
0.5	4,51
1	4,26
1.5	3,89
2	3,02
3.0	1,60

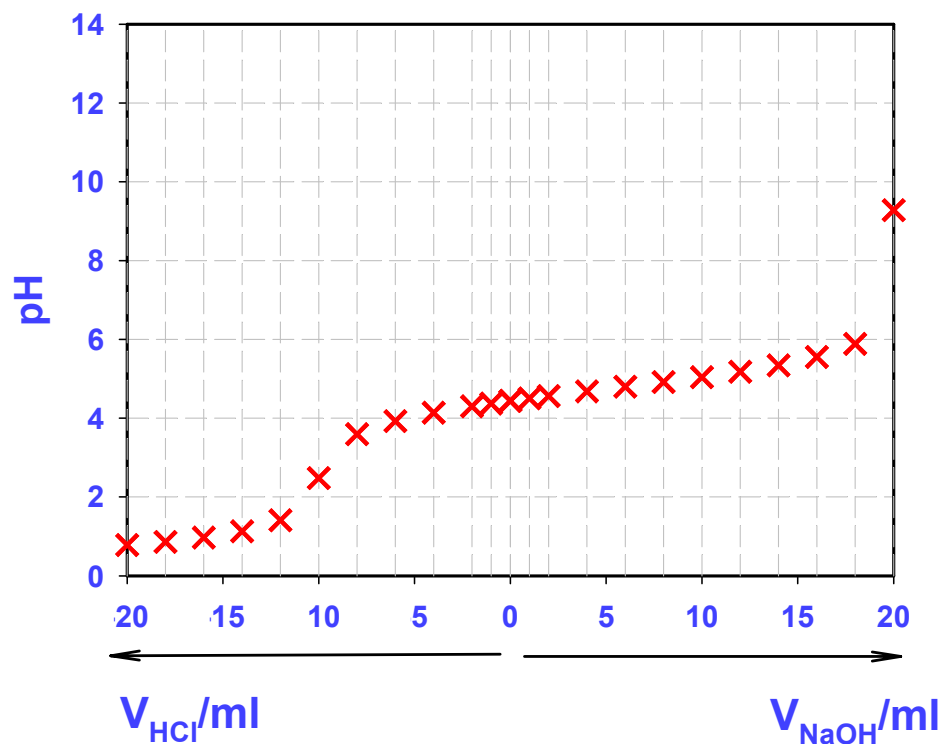
Soluzione B



$V_{\text{NaOH}} / \text{ml}$	pH sol B
0	4,74
0.5	4,96
1	5,21
1.5	5,58
2	8,70
3.0	12,40

Soluzione C

$V_{\text{HCl}} / \text{ml}$	pH sol C
0	4,43
1	4,37
2	4,30
4	4,13
6	3,92
8	3,59
10	2,48
12	1,41
14	1,13
16	0,97
18	0,86
20	0,78



$V_{\text{NaOH}} / \text{ml}$	pH sol C
0	4,43
1	4,50
2	4,56
4	4,68
6	4,79
8	4,91
10	5,04
12	5,17
14	5,34
16	5,5
18	5,8
20	9,28

CALCOLO CONCENTRAZIONI MOLI E VOLUMI

DILUIZIONE Mescolando due soluzioni il numero di moli complessive non varia (la massa totale si conserva) ma cambia il volume.

Se abbiamo un volume V_1 di una soluzione a concentrazione molare C_1 e aggiungendo una qualunque altra soluzione (o solvente) portiamo il volume a V_2 la nuova concentrazione c_2 dovrà soddisfare:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad \text{o anche} \quad c_2 = c_1 V_1 / V_2$$

Es. Soluzione A Mescoliamo 50 ml di CH_3COOH 1M e 50 ml di CH_3COONa 1M
Per quanto riguarda l'acido quindi : $c_1=1\text{M}$ $V_1=0.050 \text{ l}$ $V_2=0.100 \text{ l}$

Quindi $c_{\text{acido}} = 0.5 \text{ M}$ Lo stesso vale per il sale $c_{\text{sale}} = 0.5 \text{ M}$

pH PREVISTO il pH si può calcolare come già visto ($\text{p}k_a, \text{CH}_3\text{COOH}=4.74$)

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

NUMERO DI MOLI: il numero di moli di una specie in una soluzione, a differenza della concentrazione, dipende dal volume.

$$n=cV$$

Es. Soluzione A Nei 40 ml di soluzione utilizzati nella titolazione sono presenti $0.5 \times 0.040 = 0.02$ mol di acido acetico e 0.02 mol di acetato di sodio

NEUTRALIZZAZIONE DEL TAMPONE

Es. Soluzione A Per neutralizzare le 0.02 mol di acido acetico contenuti nei 40 ml titolati occorrono 0.02 mol di NaOH

Quanti ml della soluzione 1 M di NaOH che abbiamo usato per la titolazione occorrono???

$$V_{\text{NaOH}} = n/c_{\text{NaOH}} = 0.02/1 = 20 \text{ ml}$$

Analogamente per neutralizzare l'acetato di sodio occorrono 20 ml di HCl 1M

POTERE TAMPONANTE

Se si aggiunge una piccola quantità di **acido o di base forti** ad un tampone il **pH cambia molto poco**.

La **variazione** comunque è **indicativa** delle **capacità tamponanti** del tampone stesso: più è grande a parità di acido aggiunto meno il tampone è efficiente.

Quantitativamente se ΔpH è la **variazione di pH** causata da un' **aggiunta di acido forte** a concentrazione (nel tampone) Δc , il **potere tamponante** si indica con:

$$\text{Potere tamponante} = \left| \frac{\Delta\text{pH}}{\Delta c} \right| \quad \text{Si calcola il valore assoluto per avere un valore positivo}$$

Es. Per confrontare il potere tamponante delle soluzioni **A B e C**
Confrontiamo di **quanto varia il pH** aggiungendo **2 ml di NaOH o HCl 1 M**

Esperienza 2 Parte B TITOLAZIONE

Lo scopo di queste prove è determinare la concentrazione di una soluzione incognita di HCl

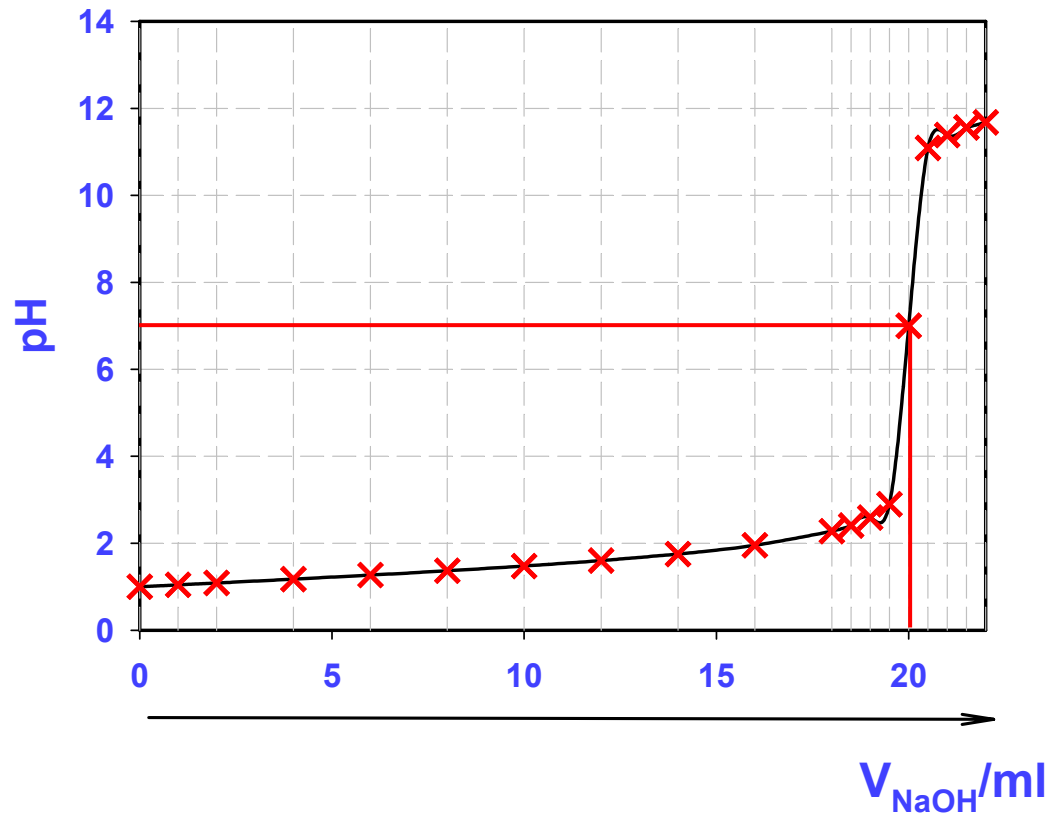
A tale scopo si preleva un volume noto e preciso di soluzione di HCl

Si aggiungono volumi crescenti, misurati con precisione, di una soluzione di NaOH a concentrazione nota (0.1 M)

Si misura il pH a seguito di ogni aggiunta

TITOLAZIONE HCl

$V_{\text{NaOH}}/\text{ml}$	pH
0	1,00
1	1,04
2	1,08
4	1,17
6	1,26
8	1,36
10	1,47
12	1,60
14	1,75
16	1,95
18	2,27
18.5	2,40
19	2,59
19.5	2,89
20	7,00
20.5	11,0
21	11,3
21.5	11,5
22	11,6



PUNTO EQUIVALENTE

Al punto equivalente: $n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$ ovvero $c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}$

Al punto equivalente l'acido e la base si neutralizzano a vicenda essendo presenti in rapporto stechiometrico pertanto in soluzione abbiamo solamente NaCl

Al punto equivalente quindi $\text{pH} = 7$

Per trovare il punto equivalente possiamo quindi tracciare la curva che passa per i punti sperimentale ed individuare il valore del volume aggiunto per cui il pH è 7. Quel volume sarà il volume equivalente e sostituito in:

$$c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{equivalente}}$$

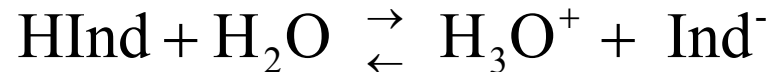
$$c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{equivalente}} / V_{\text{HC}} = 0.1 \times 0.02 / 0.02 = 0.1$$

INDICATORI

Un **indicatore** è un **acido debole** (HInd) che presenta nella forma **protonata** HInd e **deprotonata** Ind⁻ due colorazioni diverse.

IMPORTANTE. L'indicatore funziona solo se è in concentrazioni molto piccole

esso in quanto acido debole infatti partecipa all'equilibrio:



La **costante** di questo equilibrio è la **costante di acidità dell'indicatore** K_{Ind}

$$k_{\text{Ind}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Se l'indicatore è **molto diluto** il suo contributo alla concentrazione di H₃O⁺ è trascurabile e la sua presenza **non influisce sul pH della soluzione**

Allo stesso tempo però la dissociazione dell'indicatore risente della concentrazione di H_3O^+ prodotta dalle altre specie in soluzione

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{[H_3O^+]}{k_{Ind}}$$

Nel caso del **metilarancio** per esempio $[Ind^-]$ è giallo e $[HInd]$ è rosso per cui:

$$\frac{[\text{Rosso}]}{[\text{Giallo}]} = \frac{[H_3O^+]}{k_{\text{metilarancio}}}$$

Il punto di viraggio si ha quando: $[\text{Rosso}] = [\text{Giallo}]$

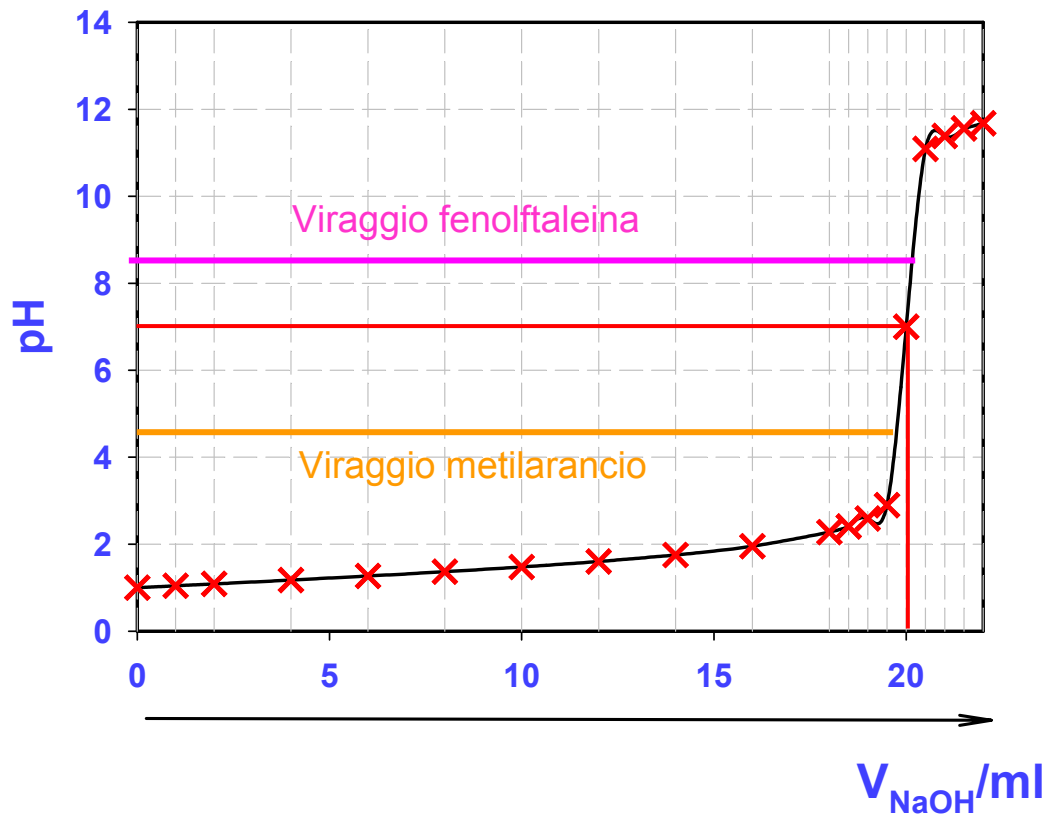
Ovvero quando $pH = pK_{\text{metilarancio}}$

A pH acidi $pH < pK_{\text{metilarancio}}$ $[\text{Rosso}] > [\text{Giallo}]$ e la colorazione rossa prevale

A pH basici $pH > pK_{\text{metilarancio}}$ $[\text{Rosso}] < [\text{Giallo}]$ e la colorazione gialla prevale

IMPORTANTE. Il punto di viraggio ed il punto equivalente in generale non coincidono

Es. $pK_a(\text{Metilarancio})=4.5$, $pK_a(\text{Fenolftaleina})=8.3$



Dal grafico si vede che il **volume a cui si osserva il viraggio** è leggermente **inferiore** a quello **equivalente** ($V_{eq}=20$ ml) per il **metilarancio** (19.7 ml) e leggermente **superiore** (20.1 ml) per la **fenolftaleina**

L' **indicatore migliore** per individuare il punto equivalente è quello che **vira al punto equivalente** ovvero $pK_{ind}=pH_{equivalente}$

Nel nostro caso la **fenolftaleina** ha un pK_{ind} (8.3) più vicino al pH al punto **equivalente** (7.0) che non il **metilarancio** (4.5)

CONFRONTIAMO I RISULTATI

Possiamo **calcolare** la **concentrazione dell'acido** determinata nei tre casi:

- 1) Punto equivalente individuato con il **pH-metro**
- 2) Punto di viraggio del **Metilarancio**
- 3) Punto di Viraggio della **Fenolftaleina**