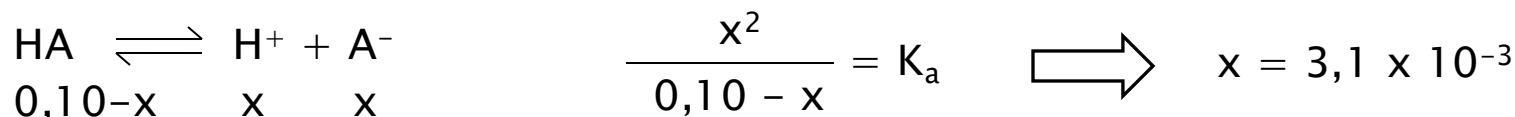


Una soluzione tampone è una soluzione che non subisce variazioni di pH quando si aggiungono moderate quantità di acidi o basi oppure quando viene diluita. Essa è **costituita da una miscela di un acido debole e della sua base coniugata o di una base debole e del suo acido coniugato**

Se si mescolano A moli di acido debole con B moli della sua base coniugata, il numero di moli di acido rimane prossimo ad A e il numero di moli della base rimane prossimo a B

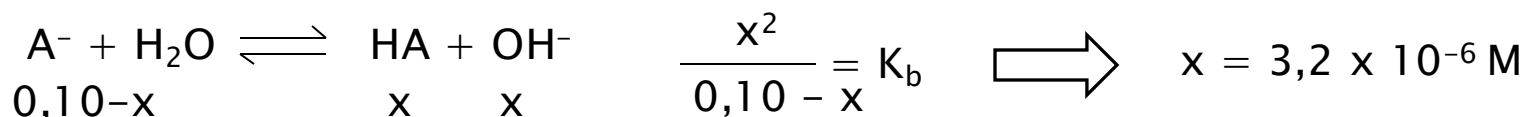
Es. acido con $pK_a = 4,00$ e base coniugata con $pK_b = 10,00$

Frazione di acido che si dissocia in una soluzione di HA 0,10 M :



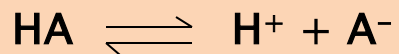
$$\text{Grado di dissociazione} = \alpha = x/\text{HA} = 0,031$$

$[\text{A}^-]$ che reagisce con l'acqua in una soluzione 0,10 M :



$$\text{Grado di associazione} = \alpha = x/\text{A}^- = 3,2 \times 10^{-5}$$

Si avrà quindi una soluzione in cui esistono i due equilibri di dissociazione e associazione:



Se a questa soluzione si aggiunge un acido il primo equilibrio si sposta verso la formazione di acido indissociato: \uparrow il numero di moli di HA e \downarrow quello di A^- .

Se a questa soluzione si aggiunge una base il secondo equilibrio si sposta verso la formazione di acido dissociato: \downarrow il numero di moli di HA e \uparrow quello di A^- . (Effetto di acido e base sulla concentrazione di H^+ e OH^-)

Per variazioni moderate della concentrazione di acido e di base il pH varia pochissimo.

CALCOLO DEL pH

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

$$[\text{HA}] = C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{A}^-] = C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HA}] \approx C_a$$

$$[\text{A}^-] \approx C_b$$

$$K_a \leq 10^{-4} \text{ e } C_a \text{ e } C_b \geq 10^{-2} \text{M}$$

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

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} \Rightarrow \log[H^+] = \log K_a + \log \frac{C_a}{C_b}$$



$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$



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

Equazione Henderson-Hasselbach

Perchè studiare i tamponi?

I liquidi biologici sono dei tamponi fisiologici!

• **Moltissime reazioni nel nostro corpo avvengo con produzione di idrogenioni. In assenza di sistemi tampone moriremmo molto presto!**

Il principale tampone è il sangue!

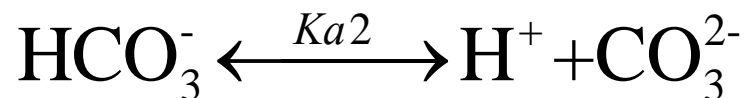
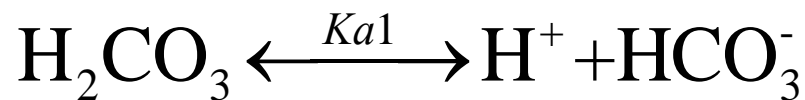
pH sangue arterioso = 7.40

pH sangue venoso = 7.35 (per la CO_2 rilasciata dai tessuti)

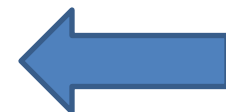
Valori di pH > 7.40 o < 7.35 definiscono condizioni patologiche di **alcalosi** o **acidosi**, rispettivamente.

pH intracellulare ~ 7.0 (il metabolismo cellulare produce acidi)

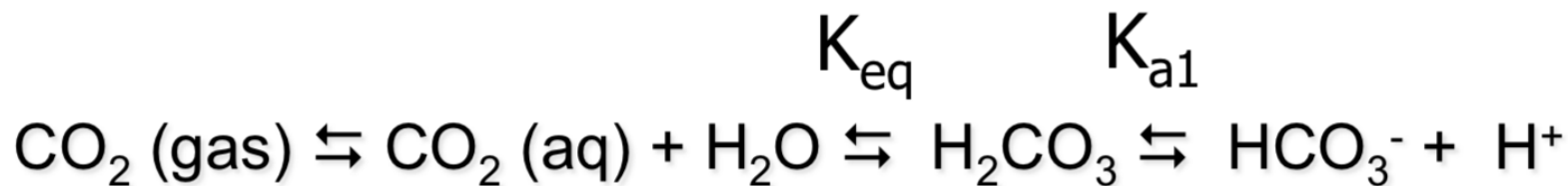
- A) Sistema tampone **bicarbonato** il più abbondante
B) Sistema tampone **fosfato** il più adatto come pKa
C) Sistema tampone delle **proteine** importante a livello intracellulare



$$K_{a1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4,3 \times 10^{-7}$$



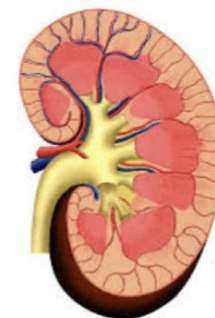
$$K_{a2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 5,6 \times 10^{-11}$$



$$K'_{\text{a1}} = K_{\text{eq}} \times K_{\text{a1}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]_{\text{AQ}}} \times \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K'_{\text{a1}} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{AQ}}}$$

Funzione renale



$$pH = pK'_{a1} + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{AQ}}$$



Respirazione

ACIDOSI RESPIRATORIA: il pH del sangue diminuisce a causa di una ridotta respirazione che determina un aumento della CO_2 disciolta e quindi dell'acido carbonico. (asma, enfisema, fumo).

ACIDOSI METABOLICA: il pH del sangue diminuisce a causa dell'aumento di sostanze acide presenti nel sangue (intenso esercizio fisico, diabete, alimentazione).

ALCALOSI RESPIRATORIA: il pH aumenta a causa di iperventilazione che determina una eccessiva eliminazione di CO_2 dal sangue con conseguente diminuzione di H_2CO_3 . (svenire in caso di iperventilazione rallenta la respirazione).

ALCALOSI METABOLICA: il pH aumenta a causa del rilascio di sostanze alcaline nel sangue. (uso eccessivo di bicarbonato, vomito prolungato)

Equazione Henderson-Hasselbach

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

L'equazione di Henderson-Hasselbach mette in relazione il pH di una soluzione con la variazione del rapporto C_b/C_a .

Dimostra che **il pH della soluzione tampone è pari al valore della pK_a dell'acido debole quando l'acido debole e la sua base coniugata hanno la stessa concentrazione**: $C_b/C_a = 1 \rightarrow \log C_b/C_a = 0$

Dimostra che l'intervallo entro il quale il tampone funziona si estende allo stesso modo al di sopra e al di sotto del valore di pK_a :

se $C_b/C_a = 0.1 \rightarrow \log(C_b/C_a) = -1 \rightarrow pH = pK_a - 1$

se $C_b/C_a = 10 \rightarrow \log(C_b/C_a) = +1 \rightarrow pH = pK_a + 1$

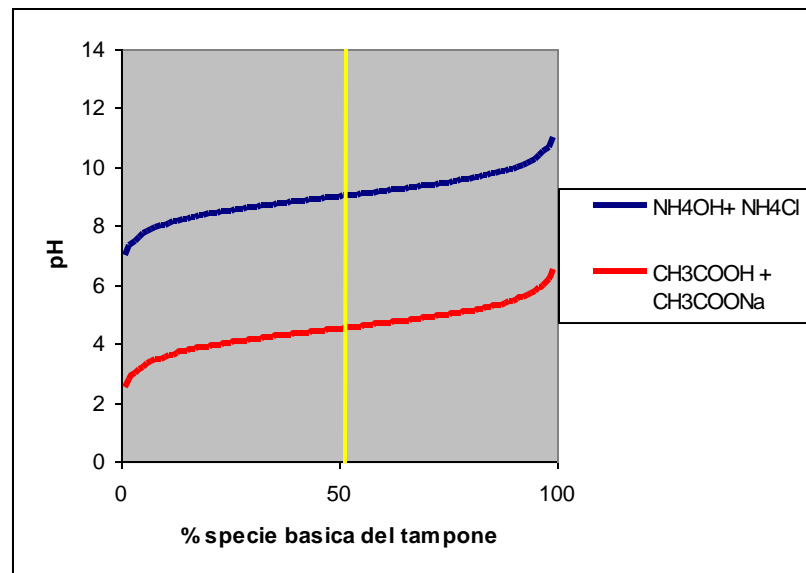
In generale **ad una variazione di dieci volte del rapporto C_b/C_a corrisponde un cambiamento di una unità di pH**.

Equazione Henderson-Hasselbach

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

Effetto tampone

Variando il rapporto base/acido si hanno minime variazioni di pH.



$pK_a \text{ NH}_4^+ = 9,26$

$pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,75$

Indipendenza dalla diluizione: il pH di una soluzione tampone è praticamente indipendente dalla diluizione in quanto dipende dal rapporto tra le concentrazioni delle due specie e non dal loro valore assoluto se questo non è troppo piccolo.

Effetto tampone: stabilità del pH al variare del rapporto **C_b / C_a**. Effetto tampone è massimo quando **C_b / C_a = 1** e quando le due concentrazioni sono elevate.

Per ogni variazione di C_b/C_a pari ad una potenza di 10, il pH cambia di una unità:

$[A^-]/[HA]$	pH
100:1	$pK_a + 2$
10:1	$pK_a + 1$
1:1	pK_a
1:10	$pK_a - 1$
1:100	$pK_a - 2$

Perché un tampone sia efficace si dovrebbe scegliere un acido o una base con un valore di pK_a compreso in un intervallo pari al pH desiderato ± 1

Capacità o Potere tampone:

numero di moli di acido o base forte che possono essere aggiunti a 1 L di tampone affinché si abbia la variazione di 1 unità di pH (rappresenta quindi la **stabilità del pH della soluzione all'aggiunta di acidi o basi forti**).

Misura della capacità di opporsi ad una variazione di pH

in seguito all'aggiunta di acidi o basi forti.

Dipende dal rapporto C_b/C_a ma anche dalla

concentrazione totale di specie tamponanti

mol/L di
base forte

mol/L di
acido forte

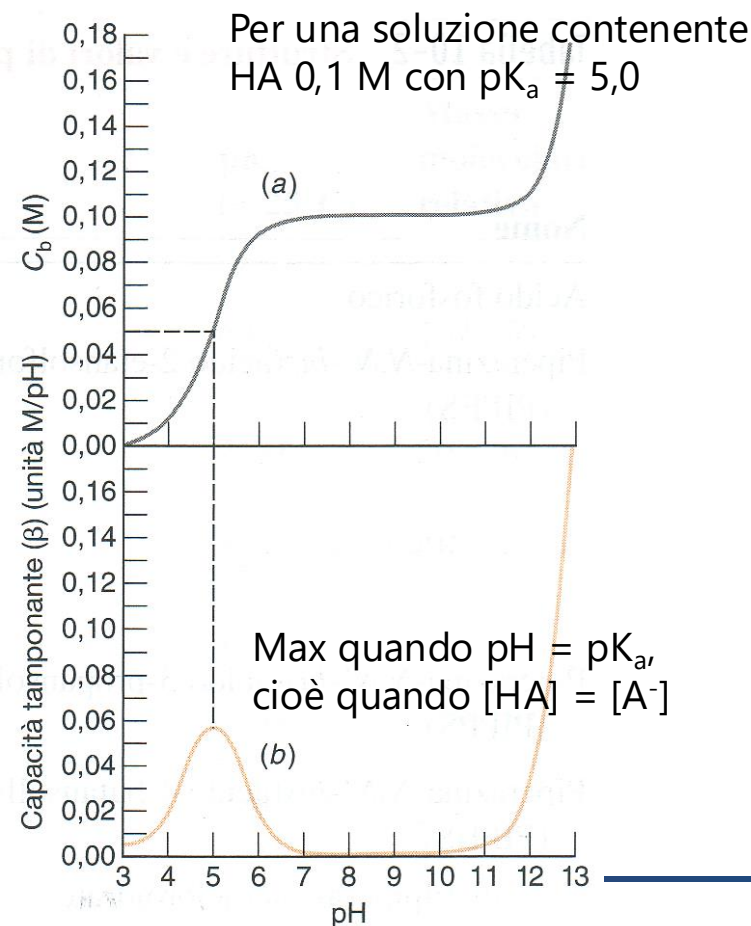
$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH}$$

L'aggiunta di un acido forte
determina una diminuzione di pH →
 dc_a/dpH è negativo

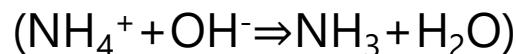


Il potere tampone è sempre positivo

Soluzioni tampone



1. Tampone formato da NH_3 0.2 M e NH_4Cl 0.3 M $K_a \text{NH}_4^+ 5.7 \times 10^{-10}$
Il pH è calcolato applicando HH: $\text{pH} = -\log 5.7 \times 10^{-10} + \log (0.2/0.3) = 9.07$
Aggiungiamo 100mL di NaOH 0.05 M a 400 mL di tampone

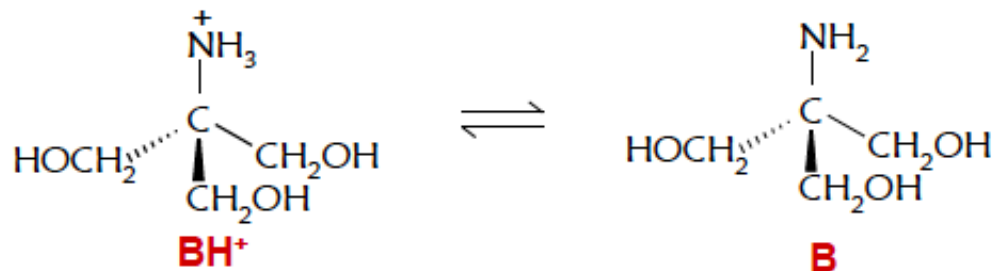


$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= (0.2\text{M} \times 400\text{mL} + 0.05\text{M} \times 100\text{mL}) / 500\text{mL} = 0.17\text{M} \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] &= (0.3\text{M} \times 400\text{mL} - 0.05\text{M} \times 100\text{mL}) / 500\text{mL} = 0.23\text{M} \\ \text{pH} &= -\log 5.7 \times 10^{-10} + \log (0.17/0.23) = 9.11 \end{aligned}$$

Aggiungiamo 100mL di HCl 0.05M

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= (0.2\text{M} \times 400\text{mL} - 0.05\text{M} \times 100\text{mL}) / 500\text{mL} = 0.15\text{M} \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] &= (0.3\text{M} \times 400\text{mL} + 0.05\text{M} \times 100\text{mL}) / 500\text{mL} = 0.25\text{M} \\ \text{pH} &= -\log 5.7 \times 10^{-10} + \log (0.15/0.25) = 9.02 \end{aligned}$$

2. NaClO è stato sciolto in una soluzione tamponata a $\text{pH} = 6.20$. Trovare il rapporto $[\text{ClO}^-]/[\text{HClO}]$ in questa soluzione. ($\text{p}K_a = 7.53$) [R:0,047]



$pK_a = 8,075$

questa forma è il tris = *tris*(idrossimetil)amminometano

3. Trovare il pH di una soluzione preparata sciogliendo 12,43 g di “tris” (PM=121,135) + 4,67 g di cloridrato di tris (PM=157,596) in 1,00 L di acqua. [R: 8,6]

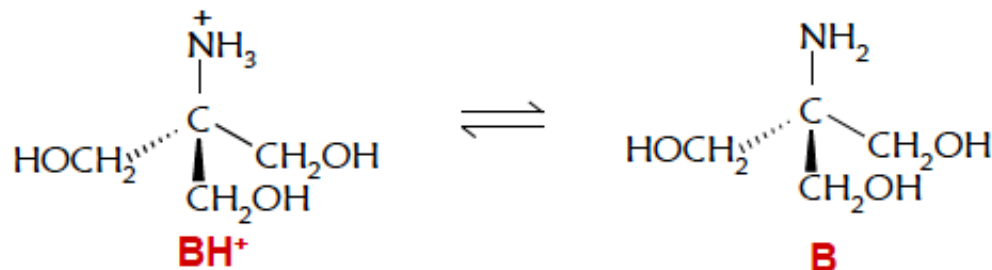
3a. Se si aggiungono alla soluzione dell'esempio precedente 12,0 mL di HCl 1,00 M, quale sarà il nuovo pH? [R: 8,4]

4. Quanti mL di NaOH 0,500M devono essere aggiunti a 10,0 g di cloridrato di tris per dare un pH=7,60 in un volume finale di 250 mL?

Cosa succede quando aggiungiamo una soluzione di NaOH ad una soluzione di cloridrato di tris? Guardiamo l'equilibrio acido base riportato sopra: il tris (base, B) ed il tris cloridrato (acido coniugato, BH⁺) instaurano un equilibrio acido base regolato dal valore della pK_a.

Partendo da una soluzione che contiene solo la specie BH⁺ quando aggiungiamo una base forte (NaOH) spostiamo l'equilibrio e quindi trasformiamo in parte BH⁺ in B.

Per risolvere l'esercizio dobbiamo quindi calcolarci quante moli di specie basica (tris) dobbiamo avere perché il nostro tampone sia a pH 7,60.



$pK_a = 8,075$

questa forma è il tris = *tris*(idrossimetil)amminometano

Prima di tutto dobbiamo calcolarci quante moli di tris cloridrato (BH^+) abbiamo:

Moli BH^+ iniziali = $10.0/157.596 = 0.063$ moli

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach possiamo scrivere che:

$$7.60 = 8.075 + \log \frac{C_b}{C_a}$$

in cui C_b = moli di tris (moli di B)

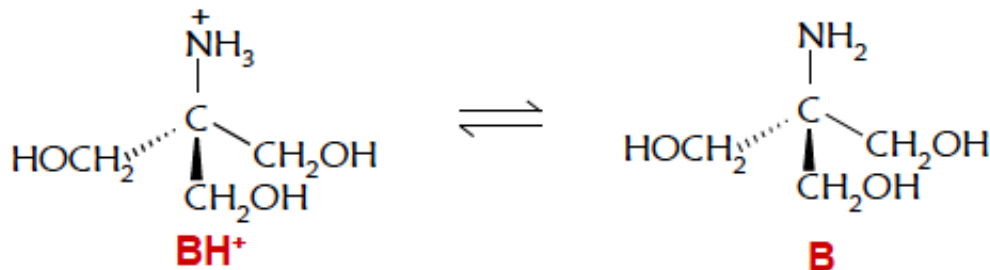
in cui C_a = moli di tris cloridrato (moli di BH^+)

In questo modo noi abbiamo una equazione ma due incognite (C_a , e C_b) perché dobbiamo fare attenzione : le moli di BH^+ che abbiamo calcolato prima e che derivano dalla pesata non sono quelle che abbiamo all'equilibrio, perché avendo aggiunto un certo quantitativo di NaOH le abbiamo in parte trasformate in B.

Quindi noi sappiamo che la somma delle moli di B e di BH^+ è pari a 0,063 e possiamo scrivere che

$$C_a + C_b = 0.063$$

procedere.



$pK_a = 8,075$

questa forma è il tris = *tris*(idrossimetil)amminometano

Prima di tutto ricaviamoci C_b dalla seconda equazione:
sostituiamolo nella prima equazione

$$C_b = 0.063 - C_a$$

$$7.60 = 8.075 + \log \frac{0.063 - C_a}{C_a}$$

Eliminiamo il termine logaritmico

$$0.335 = \frac{0.063 - C_a}{C_a}$$

Ricaviamoci $C_a = 0.047$ moli

E di conseguenza $C_b = 0.016$ moli

0,016 moli sono le moli di NaOH 0.500 M che dobbiamo aggiungere alla soluzione di tris cloridrato per ottenere il tampone a pH 7.60.

0,016/0,500 = 32 mL di NaOH da aggiungere

5. Calcolare la ΔpH che avviene in ognuna delle soluzioni elencate come risultato di una diluizione di 10 volte con acqua : ($\text{pK}_a \text{CH}_3\text{COOH} = 4,75$)
- a. H_2O [R: 0]
 - b. HCl 0,0500 M [R: 1]
 - c. NaOH 0,0500 M [R: -1]
 - d. CH_3COOH 0,0500 M. [R: 0,5]
 - e. CH_3COONa 0,0500 M. [R: -0,5]
 - f. CH_3COOH 0,0500 M + CH_3COONa 0,0500 M [R: 0]
 - g. CH_3COOH 0,500 M + CH_3COONa 0,500 M. [R: 0]
6. Che volume di HCl 0,200 M bisogna aggiungere a 250 mL di mandelato di sodio 0,300 M per produrre una soluzione tampone che abbia un pH di 3,37? ($K_a = 1,4 \times 10^{-4}$) [R: 0,28 L]
7. Quale tra le seguenti basi sarebbe la più adatta per preparare un tampone a $\text{pH} = 9,00$? [R: NH_3]
- NH_3 ($K_b = 1,75 \times 10^{-5}$)
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (anilina, $K_b = 3,99 \times 10^{-10}$)
 H_2NNH_2 (idrazina, $K_b = 3,00 \times 10^{-6}$)
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (piridina, $K_b = 1,69 \times 10^{-9}$)

Si può preparare un tampone con due Sali del medesimo **ACIDO POLIPROTICO**

Approssimazione → solo uno degli equilibri è importante per determinare $[H^+]$, si sceglie quello con pK_a più vicina al pH desiderato

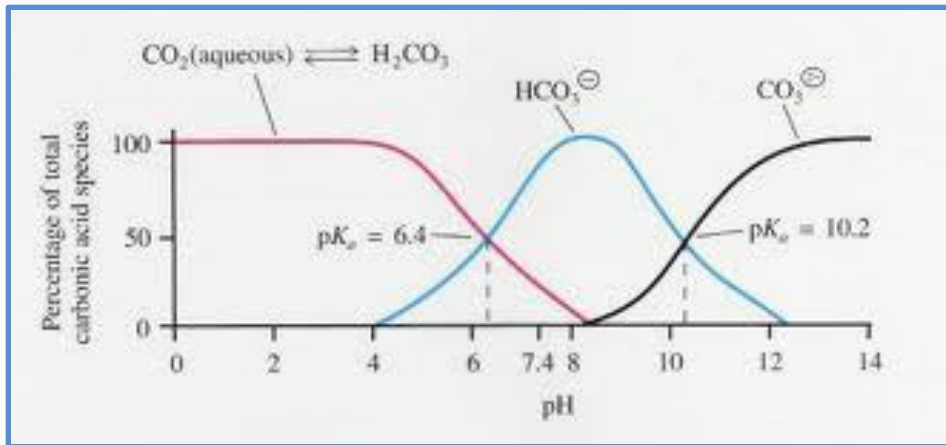
$H_2A / NaHA$: trascuro la dissociazione di HA^- per dare A^{2-} → $pH = pK_1 + \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$

$NaHA / Na_2A$: predomina la seconda dissociazione; la $[H_2A] \ll [HA^-]$ e $[A^{2-}]$ è

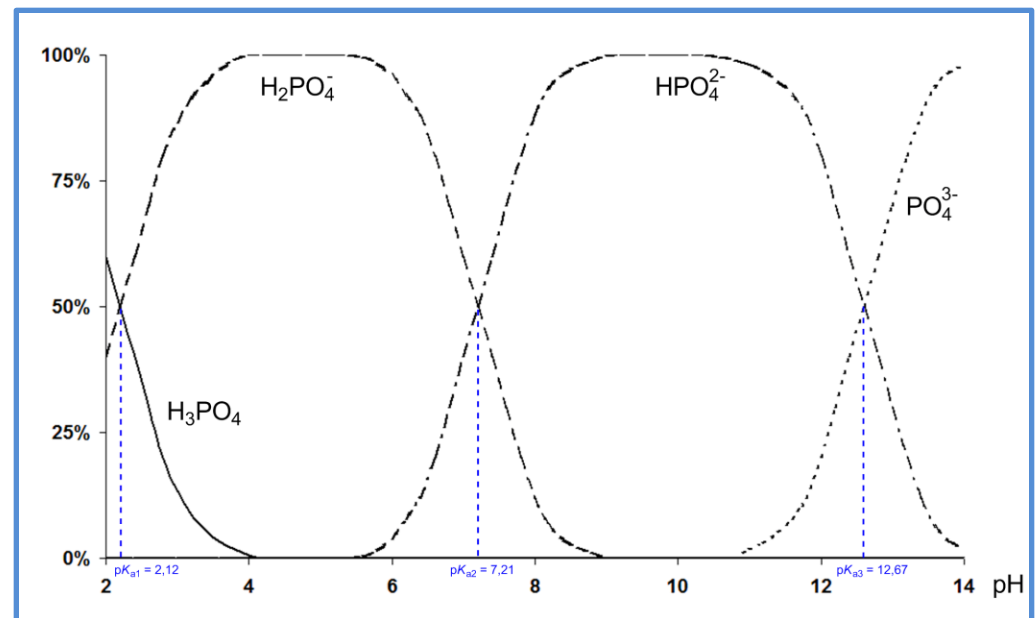
trascurabile → $pH = pK_2 + \log \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$

Quando vogliamo preparare un tampone di un acido poliprotico dobbiamo prima capire quali specie sono coinvolte nell'equilibrio che ci interessa.

Acido carbonico



Acido fosforico



Questo vuol dire, per es., che se noi vogliamo preparare un tampone fosfato, essendo l'acido fosforico un acido triprotico noi possiamo preparare 3 tamponi in 3 differenti range di pH a seconda delle specie che $pK_1 = 2,148$; $pK_2 = 7,199$; $pK_3 = 12,15$ abbiamo in equilibrio in soluzione.

H_3PO_4 (PM = 98,00; 85% p/p; d = 1,685); NaH_2PO_4 (PM = 119,98); Na_2HPO_4 (PM = 141,96); Na_3PO_4 (PM = 163,94).

Se vogliamo un tampone a pH = 2 allora dovremo utilizzare H_3PO_4 e NaH_2PO_4 perché staremo considerando l'equilibrio:



Se vogliamo un tampone a pH = 7 allora dovremo utilizzare NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 perché staremo considerando l'equilibrio:



Se vogliamo un tampone a pH = 12 allora dovremo utilizzare Na_2HPO_4 e Na_3PO_4 perché staremo considerando l'equilibrio:



Esercizi:

1. Calcolate la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ per una soluzione tampone che sia 2,00 M in H_3PO_4 e 1,50 M in NaH_2PO_4 . Per H_3PO_4 $\text{pK}_1 = 2,148$; $\text{pK}_2 = 7,199$; $\text{pK}_3 = 12,15$.
[R: 0.0096]
2. Calcolare la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ per un tampone che sia 0,0500 M in idrogeno ftalato di potassio (KHP) e 0,150 M in ftalato di potassio (K_2P). $\text{pK}_1 = 2,95$; $\text{pK}_2 = 5,408$. [R: $1,3 \cdot 10^{-6}$]
3. a) Quanti g di NaHCO_3 (PM=84,007) devono essere aggiunti a 4,00 g di K_2CO_3 (PM=138,206) in 500 mL di H_2O per dare un pH di 10,80 ($\text{pK}_1 = 6,352$; $\text{pK}_2 = 10,329$)? [R: 0,82]
b) Quale sarà il pH se 100 mL di HCl 0,100 M vengono aggiunti alla soluzione in a)? [R: 10,31]
c) Quanti mL di HNO_3 0,320 M dovrebbero essere aggiunti a 4,00 g di K_2CO_3 in 250 mL per dare un pH di 10,0? [R: 62]

4. Qual è il pH di un tampone formato mescolando 50,0 mL di NaH_2PO_4 0,200 M con:
- a) 50,0 mL di HCl 0,120 M
 - b) 50,0 mL di NaOH 0,120 M

Per H_3PO_4 $\text{pK}_1 = 2,148$; $\text{pK}_2 = 7,199$; $\text{pK}_3 = 12,15$

Per risolvere questo esercizio dobbiamo fare attenzione perché se aggiungiamo HCl allora stiamo considerando il primo equilibrio di dissociazione dell'acido fosforico e quindi dobbiamo considerare la $\text{pK}_1 = 2,148$ ed il seguente equilibrio



se aggiungiamo NaOH allora stiamo considerando il secondo equilibrio di dissociazione dell'acido fosforico e quindi dobbiamo considerare la $\text{pK}_2 = 7,199$ ed il seguente equilibrio



4. Qual è il pH di un tampone formato mescolando 50,0 mL di NaH_2PO_4 0,200 M con:
- a) 50,0 mL di HCl 0,120 M
 - b) 50,0 mL di NaOH 0,120 M

Prima di tutto calcoliamoci le moli di NaH_2PO_4 e quindi di H_2PO_4^- che abbiamo all'inizio:

$$\text{moli di } \text{H}_2\text{PO}_4^- = 0,200 \times 0,050 = 0,01 \text{ moli}$$

Ora calcoliamoci le moli di HCl che aggiungiamo e che corrispondono alle moli di H_3PO_4 che otteniamo per spostamento dell'equilibrio:



$$\text{Moli di HCl} = \text{moli di } \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,120 \times 0,050 = 0,006 \text{ moli (moli di } C_a)$$

Ora possiamo calcolarci le moli di H_2PO_4^- che rimangono in soluzione:

$$0,01 - 0,006 = 0,004 \text{ moli di } \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ (moli di } C_b)$$

Applicando l'equazione di H.H:

$$\text{pH} = 2,148 + \log \frac{0,004}{0,006} = 1,97$$

4. Qual è il pH di un tampone formato mescolando 50,0 mL di NaH_2PO_4 0,200 M con:
- a) 50,0 mL di HCl 0,120 M
 - b) 50,0 mL di NaOH 0,120 M

Procediamo allo stesso modo per il punto b):

$$\text{moli di } \text{H}_2\text{PO}_4^- = 0,200 \times 0,050 = 0,01 \text{ moli}$$

Ora calcoliamoci le moli di NaOH che aggiungiamo e che corrispondono alle moli di HPO_4^{2-} che otteniamo per spostamento dell'equilibrio:



$$\text{Moli di NaOH} = \text{moli di } \text{HPO}_4^{2-} = 0,120 \times 0,050 = 0,006 \text{ (moli di } C_b)$$

Ora possiamo calcolarci le moli di H_2PO_4^- che rimangono in soluzione:

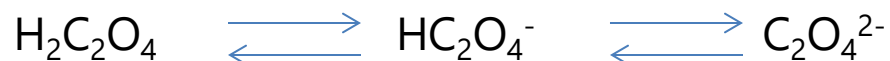
$$0,01 - 0,006 = 0,004 \text{ moli di } \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ (moli di } C_a)$$

Applicando l'equazione di H.H:

$$\text{pH} = 7,199 + \log \frac{0,006}{0,004} = 7,37$$

5. Quanti mL di KOH 0,800 M dovrebbero essere aggiunti a 3,38 g di acido ossalico (P.M = 90,04) per dare un pH di 4,40, quando vengono diluiti a 500 mL? (Per $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{pK}_1 = 1,252$; $\text{pK}_2 = 4,266$)

Prima di tutto cerchiamo di capire quale equilibrio dobbiamo considerare per preparare questo tampone. L'acido ossalico è un acido diprotico e quindi esistono due equilibri di dissociazione



Vogliamo preparare un tampone a pH 4,40 quindi stiamo considerando il secondo equilibrio ed in soluzione avremo le specie HC_2O_4^- (C_a) e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (C_b)

Abbiamo però pesato $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e quindi dovremo aggiungere un quantitativo di KOH tale da spostare completamente il primo equilibrio verso destra e poi ancora un certo quantitativo di KOH per trasformare, in parte, HC_2O_4^- in $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

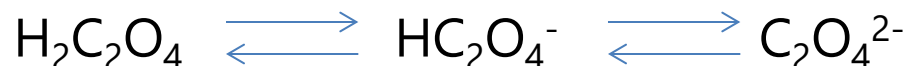
Prima di tutto calcoliamo le moli di acido ossalico che abbiamo in soluzione:

$$\text{Moli di } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 3,38/90,04 = 0,0375 \text{ moli}$$

Quindi dovremo aggiungere 0,0375 moli di KOH per far sì che $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ si trasformi completamente in HC_2O_4^- .

5. Quanti mL di KOH 0,800 M dovrebbero essere aggiunti a 3,38 g di acido ossalico (P.M = 90,04) per dare un pH di 4,40, quando vengono diluiti a 500 mL? (Per $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{pK}_1 = 1,252$; $\text{pK}_2 = 4,266$)

Prima di tutto cerchiamo di capire quale equilibrio dobbiamo considerare per preparare questo tampone. L'acido ossalico è un acido diprotico e quindi esistono due equilibri di dissociazione



Ora dobbiamo calcolarci quante moli di KOH dobbiamo aggiungere per trasformare, in parte, HC_2O_4^- (C_a) in $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (C_b)

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach possiamo scrivere che:

$$4,40 = 4,266 + \log \frac{C_b}{C_a}$$

in cui C_b = moli di $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

in cui C_a = moli di HC_2O_4^-

In questo modo noi abbiamo una equazione ma due incognite (C_a , e C_b) perché dobbiamo fare attenzione : le moli di HC_2O_4^- che abbiamo calcolato prima e che derivano dalla pesata non sono quelle che abbiamo all'equilibrio, perché avendo aggiunto un certo quantitativo di KOH le abbiamo in parte trasformate in $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Quindi noi sappiamo che la somma delle moli di HC_2O_4^- (C_a) e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (C_b) è pari a 0,0375 e possiamo scrivere che

$$C_a + C_b = 0.0375$$

ora abbiamo due equazioni e due incognite quindi possiamo procedere.

Prima di tutto ricaviamoci C_b dalla seconda equazione: $C_b = 0.0375 - C_a$
sostituiamolo nella prima equazione

$$4,40 = 4.266 + \log \frac{0,0375 - C_a}{C_a}$$

Eliminiamo il termine logaritmico

Ricaviamoci $C_a = 0.016$ moli

E di conseguenza $C_b = 0.0215$ moli

0,0215 moli sono le moli di KOH che dobbiamo aggiungere per trasformare HC_2O_4^- in $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Prima però avevamo detto che dovevamo aggiungere 0,0375 moli di KOH per trasformare $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in HC_2O_4^- quindi in totale dobbiamo aggiungere

$0,0375 + 0,0215 = 0,059$ moli di KOH 0,800 M pari a

$0,059/0,800 = 73.75$ mL di KOH da aggiungere



Preparazione di un tampone

- a) si prepara una soluzione circa al pH desiderato seguendo ricette messe a punto in base a calcoli teorici
- b) si controlla il pH con un pH-metro
- c) si aggiunge l'acido o la base fino al raggiungimento del valore di pH richiesto



Preparare in un matraccio da 250 mL la seguente soluzione tampone (si effettua la pesata dei sali su un vetro d'orologio, i sali vengono trasferiti in un matraccio utilizzando un imbuto di vetro, eventuali residui del sale vengono sciacquati nel matraccio utilizzando la spruzzetta con acqua distillata. I sali trasferiti vengono sciolti completamente in una quantità di acqua inferiore al volume del matraccio, quindi solo a questo punto si integra la quantità di acqua fino ad arrivare al volume del matraccio):

SOLUZIONE A: NaHCO_3 0.2 M + Na_2CO_3 0.2 M pesando NaHCO_3 solido (P.M.= 84.01) e Na_2CO_3 solido (P.M.=105.99).

Calcolare il pH teorico della soluzione A e misurarlo al pHmetro. Se necessario aggiustare il pH al valore calcolato. (K_{a1} dell'acido carbonico: 4.3×10^{-7} ; K_{a2} : 5.6×10^{-11})

Prelevare dalla soluzione A 2 aliquote da 50 mL ciascuna (misurare con cilindro graduato), trasferirle in becher da 100 mL e procedere come descritto sotto:

SOLUZIONE A₁) **alla prima aliquota aggiungere 0.5 mL di HCl 2 M**

Calcolare e misurare la variazione di pH

A_{1a}) **alla soluzione A₁ aggiungere 3 mL di HCl 2 M**

Calcolare e misurare la variazione di pH

A_{1b}) **alla soluzione A_{1a} aggiungere 3 mL di HCl 2 M**

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE A₂) **alla seconda aliquota aggiungere 0.5 mL di NaOH 2 M**

Calcolare e misurare la variazione di pH

A_{2a}) **alla soluzione A₂ aggiungere 3 mL di NaOH 2 M**

Calcolare e misurare la variazione di pH

A_{2b}) **alla soluzione A_{2a} aggiungere 3 mL di NaOH 2 M**

Calcolare e misurare la variazione di pH

PREPARAZIONE DI SOLUZIONI TAMPONE

Preparare in un matraccio da 250 mL la seguente soluzione tampone:

SOLUZIONE B: CH_3COONa 0.1 M + CH_3COOH 0.1 M pesando CH_3COONa solido (P.M.= 82.03) e aggiungendo HCl 1 M (da prelevare con cilindro) per generare CH_3COOH

•Calcolare il pH teorico della soluzione B e misurarlo al pHmetro. Se necessario aggiustare il pH al valore calcolato. (K_a CH_3COOH : $1.8 \cdot 10^{-5}$)

Prelevare dalla soluzione C 2 aliquote da 50 mL ciascuna (misurare con cilindro graduato), e trasferirle in becher da 100 mL e procedere come descritto sotto:

SOLUZIONE C_1) alla prima aliquota aggiungere 0.5 mL di HCl 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

C_{1a}) alla soluzione C_1 aggiungere 1.5 mL di HCl 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

C_{1b}) alla soluzione C_{1a} aggiungere 1.5 mL di HCl 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE C_2) alla seconda aliquota aggiungere 0.5 mL di NaOH 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

C_{2a}) alla soluzione C_2 aggiungere 1.5 mL di NaOH 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

C_{2b}) alla soluzione C_{2a} aggiungere 1.5 mL di NaOH 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

Indicatori chimici: sono le sostanze in grado di subire modifiche facilmente osservabili (di solito il colore) in funzione del pH dell'ambiente in cui si trovano.

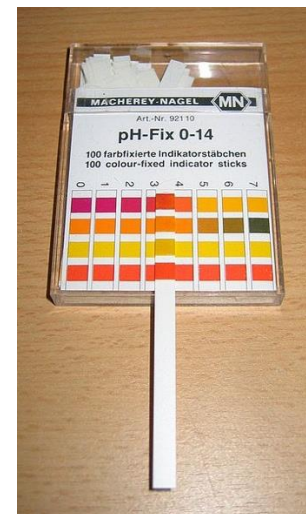
Il fenomeno di variazione del colore di un indicatore viene detto **viraggio**.

L'intervallo di pH, in cui l'indicatore agisce è detto **intervallo di viraggio dell'indicatore**.




Nel caso delle **misure** di pH si utilizzano **combinazioni** di diversi indicatori, caratterizzati da diversi campi di viraggio formando un campo di viraggio combinato molto esteso, questi indicatori prendono il nome di **indicatori universali**.

Danno informazioni indicative.












Indicatore	Viraggio (acido / base)	Intervallo di viraggio (pH)
Metilarancio	Rosso / Giallo	3.1 – 4.4
Verde bromocresolo	Giallo / Blu	3.8 – 5.4
Fenolftaleina	Incolore / Viola	8.0 – 9.9







Tornasole

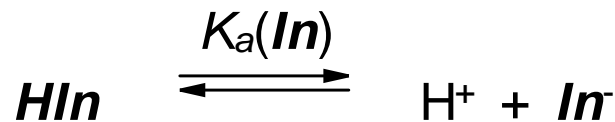
colore	rosso		pH < 7	soluzione acida
	violetto		~ 7	soluzione neutra
	azzurro		> 7	soluzione basica

Indicatore universale

porpora		pH = 1	acidi forti acidi forti diluiti
ciclamino		2	
rosso		3	acidi deboli
arancione		4	
giallo		5	tampone $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
bruno		6	
terra		7	soluzione neutra
verde		8	
azzurro		9	tampone $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
blu		10	basi deboli
viola		11	basi forti diluite

Violetto di metile

violetto		pH ≥ 7	soluzione basica o neutra
azzurro		= 1	HCl 0,1 N
verde		~ 0,5	HCl 0,3 N
giallo		~ 0,3	HCl 0,5 N



Le due specie (acido e base coniugata) si distinguono nettamente nel colore. Viraggio avviene quando $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$.

$$K_a(\text{In}) = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{viraggio}} \Rightarrow \text{p}K_a(\text{Indicatore}) = \text{pH}_{\text{viraggio}}$$

Indicatori chimici: viraggio del colore non avviene in un modo istantaneo. Si presume che il colore di una specie (**HIn** o **In⁻**) persiste finché non rimane solo 10% di essa nella miscela.

Può essere definito **intervallo di pH di viraggio**:

tra **[HIn] = 0.1[In⁻]**: $K_a(\text{In}) = 10[\text{H}^+]$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{viraggio}} - 1$;

e **[HIn] = 10[In⁻]**: $K_a(\text{In}) = 0.1[\text{H}^+]$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{viraggio}} + 1$;

Viraggio avviene nell'intervallo di $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{In}) \pm 1$

- Misure potenziometriche: pHmetro. Elettrodo a vetro pH sensibile, misura il potenziale elettrico della soluzione attraverso la differenza di potenziale tra soluzione in esame e soluzione interna all' elettrodo pH=7 (differente concentrazione di ioni H^+).
- Sonda: Bulbo con membrana di vetro riempito con tampone fosfato KCl e AgCl e un elettrodo di riferimento interno ad Ag/AgCl. Elettrodo di riferimento esterno a contatto con la soluzione attraverso una giunzione porosa (secondo elettrodo ad Ag/AgCl a potenziale noto).
- Deve essere calibrato regolando il voltmetro con soluzioni a pH noto
- Misura **precisa** del pH anche in soluzioni colorate.
- Limitazioni della misura:
 - Errore alcalino ($pH > 9$) valori del pH misurati più bassi di quelli reali
 - Errore acido ($pH < 0.5$) valori misurati più alti dei reali
- Misura in agitazione



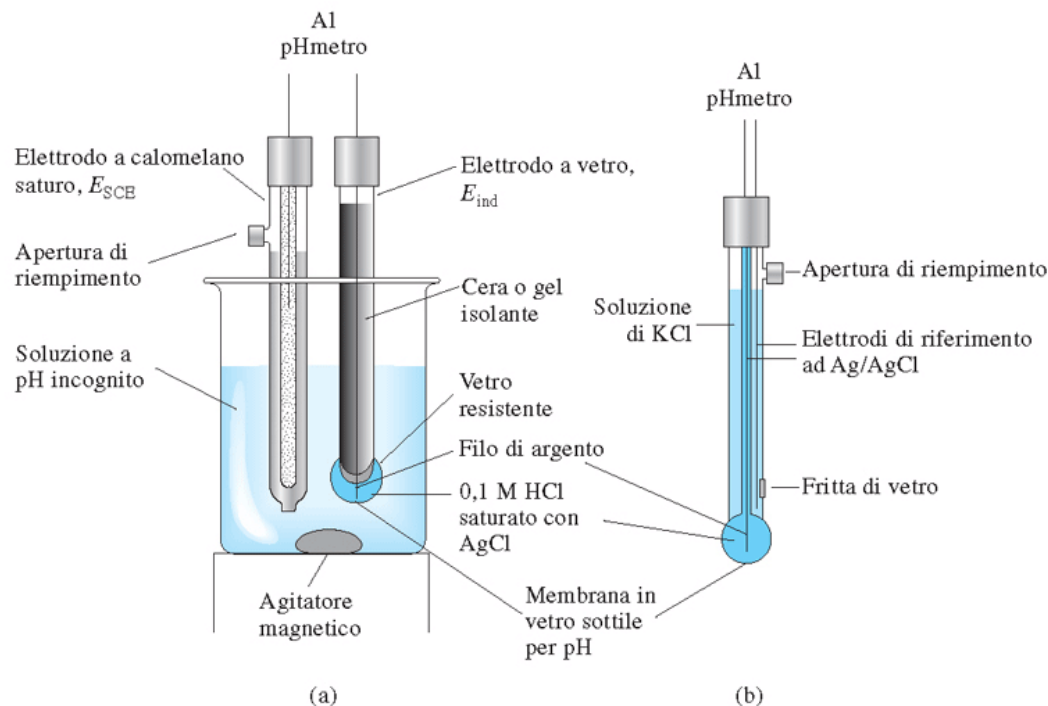


FIGURA 23-3 Tipico sistema di elettrodi per la misura del pH. (a) Elettrodo a vetro (indicatore) e SCE (di riferimento) immersi in una soluzione a pH incognito. (b) Sonda a combinazione formata sia da un elettrodo indicatore a vetro che da un elettrodo di riferimento ad argento-cloruro d'argento. Un secondo elettrodo ad argento-cloruro d'argento serve come riferimento interno per l'elettrodo a vetro. I due elettrodi sono disposti concentricamente, con il riferimento interno al centro e quello esterno fuori. Il riferimento prende contatto con la soluzione da analizzare attraverso la fritta di vetro o un altro opportuno mezzo poroso. Le sonde a combinazione sono i modelli più comuni di elettrodi a vetro e di riferimento usati per misurare il pH.

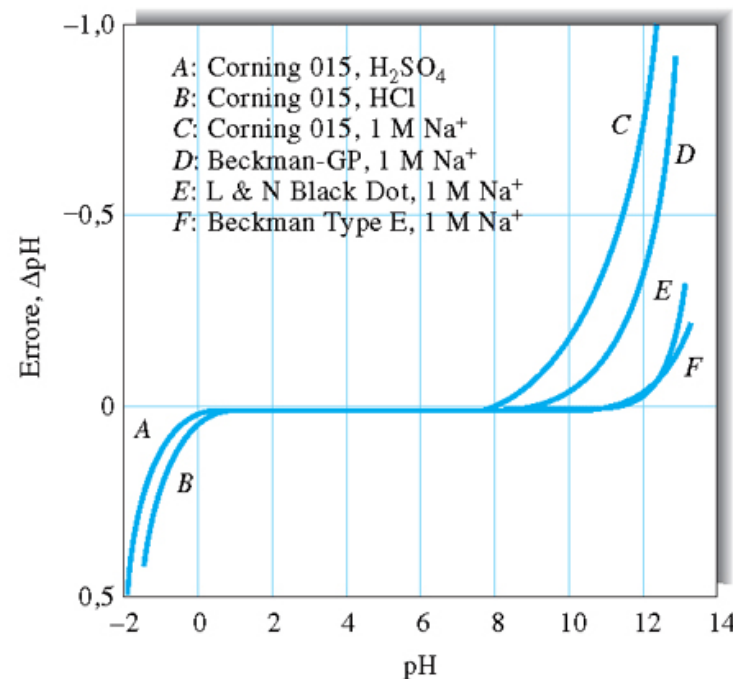


FIGURA 23-7 Errore acido e alcalino di elettrodi a vetro selezionati a 25°C. (Tratto, per gentile concessione, da R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed., p. 365. New York: Wiley, 1973).