

-SOLUZIONI TAMPONE-

Quando abbiamo in soluzione un acido debole ed il suo sale con una base forte ci sono da considerare 3 equilibri in soluzione:



$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$



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



$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

-SOLUZIONI TAMPONE-

Il pH sarà determinato dall'equazione:

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

↗ $\sim C_A$
↘ $\sim C_S$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log C_A / C_S = \text{p}K_A + \log C_S / C_A$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_B + \log C_S / C_B$$

ESEMPIO:

Stato iniziale: 1l H₂O pH=7

-aggiungo 0.001 eq HCl

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 10^{-3} \quad \text{quindi} \quad \text{pH}=3$$

$$\Delta\text{pH} = 4$$

ESERCIZIO 1

Si abbia una certa quantità di acido debole HA con $K_A=10^{-4}$ in un certo volume di soluzione. Sapendo che durante la titolazione con NaOH si arriva a pH 4 dopo aver aggiunto 0.05 equivalenti di base, determinare il numero di equivalenti di HA inizialmente presenti.



$$pK_A=4 \qquad \Rightarrow pH=4 \text{ quando } \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 0$$

$$\text{e cioè } [A^-] = [HA]$$

quando il $pH=pK_A$ è stato titolato il 50% dell'acido inizialmente presente, 0.05 equivalenti di base aggiunti rappresentano il 50% dell'acido iniziale

$$\text{eq HA iniziali } 0.05 \cdot 2 = 0.1$$

ESERCIZIO 2

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 75ml di CH_3COOH 0.01M con 50ml di NaOH 0.01M

$$K_A = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



gli ioni Na^+ ($\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$) non intervengono

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_S}{C_A}$$

$$\text{moli } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ iniziali} = 0.01 \cdot 0.075 = 75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{moli } \text{NaOH} \text{ aggiunte} = \text{moli } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ formate} = 0.01 \cdot 0.05 = 50 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{moli } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ residue} = 75 \cdot 10^{-5} - 50 \cdot 10^{-5} = 25 \cdot 10^{-5}$$

$$V_{\text{finale}} = 75 + 50 = 125 \text{ ml}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{25 \times 10^{-5}}{0.125} = 0.002 \text{ M}$$

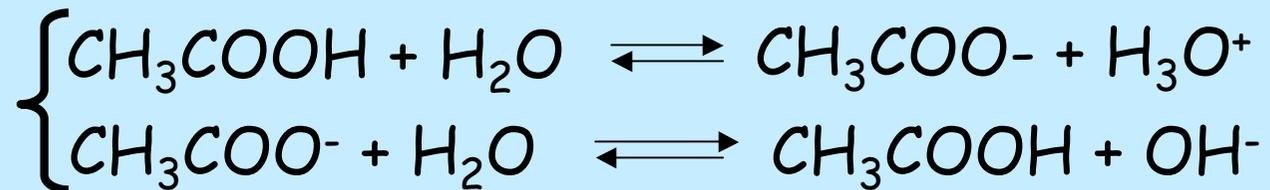
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{50 \times 10^{-5}}{0.125} = 0.004 \Rightarrow \text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.004}{0.002} = 5$$

ESERCIZIO 3

250ml di CH_3COOH 0.5M vengono mescolati con 250ml di NaOH 0.2M. Calcolare il pH della soluzione sapendo che $K_A=1.8 \cdot 10^{-5}$ M

$$\text{moli}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.5 \cdot 0.25 = 0.125$$

$$\text{moli}_{\text{NaOH}} = 0.2 \cdot 0.25 = 0.05$$



la dissociazione dell'acido è repressa dalla presenza di CH_3COO^- derivante dal sale CH_3COONa

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_A$$

l'idrolisi del sale è repressa dalle molecole indissociate dell'acido CH_3COOH

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

poiché NaOH è una base forte e tutti gli ioni Na^+ reagiscono con gli ioni CH_3COO^- per formare il sale

$$\text{moli}_{\text{NaOH}} = \text{moli}_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \text{moli}_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$\text{moli}_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \text{moli}_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0.125 - 0.05 = 0.075$$

↙
moli residue acido

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.075}{0.5} = 0.15\text{M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.05}{0.5} = 0.1\text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \frac{C_A}{C_S} = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.15}{0.1} = 2.7 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.57$$

ESERCIZIO 4

500ml di HCN 0.2M vengono mescolati a 500ml di KOH 0.2M.
Calcolare il pH della soluzione risultante sapendo che

$$K_A = 4 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{moli}_{\text{HCN}} = 0.2 \cdot 0.5 = 0.1$$

$$\text{moli}_{\text{KOH}} = 0.2 \cdot 0.5 = 0.1$$

si formano 0.1 moli di KCN

$$[\text{CN}^-] = C_S = \frac{0.1}{1} = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} C_S} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-10}} 0.1} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(1.6 \times 10^{-3}) = 2.8$$

$$\text{pH} = 14 - 2.8 = 11.2$$

ESERCIZIO 5

Calcolare il pH di 1l di soluzione contenente 0.6g di CH_3COOH e 0.82g di CH_3COONa . $K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$ M. Calcolare inoltre la variazione di pH dovuta all'aggiunta di 1ml di HCl 1M

$$PM_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60$$

$$PM_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 82$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.6}{60} = 0.01\text{M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.82}{82} = 0.01\text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \frac{C_A}{C_S} = 1.8 \times 10^{-5} \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 4.74$$

a seguito dell'aggiunta si avrà:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.01 + 0.001 = 0.011\text{M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.01 - 0.001 = 0.009 \text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.011}{0.009} = 2.2 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 4.65$$

$$\Delta\text{pH} = 4.74 - 4.65 = 0.09$$

ESERCIZIO 6

Calcolare quanti grammi di KOH bisogna aggiungere a 400ml di un acido debole HA 0.1M la cui K_A è $3 \cdot 10^{-6}$ M per avere una soluzione a pH=5.3?

Indichiamo con x le moli di KOH (=moli di A^- formate) da aggiungere ad 1l

$$\text{pH}=5.3 \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+]=5.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{C_S}{C_A} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \frac{C_A}{C_S} \Rightarrow K_A = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{C_S}{C_A}$$

$$C_S = x \quad C_{Af} = C_{Ai} - x$$

$$K_A = 5 \times 10^{-6} \frac{x}{0.1 - x} \Rightarrow 0.1K_A - xK_A = 5 \times 10^{-6} x$$

$$3 \times 10^{-7} = (5 \times 10^{-6} \times 3 \times 10^{-6})x = 8 \times 10^{-6} x$$

$$x = \frac{3 \times 10^{-7}}{8 \times 10^{-6}} = 3.75 \times 10^{-2} \longrightarrow \text{moli di KOH per 1l}$$

ESERCIZIO 6

Calcolare quanti grammi di KOH bisogna aggiungere a 400ml di un acido debole HA 0.1M la cui $K_A=3 \cdot 10^{-6}$ M per avere una soluzione a pH=5.3?

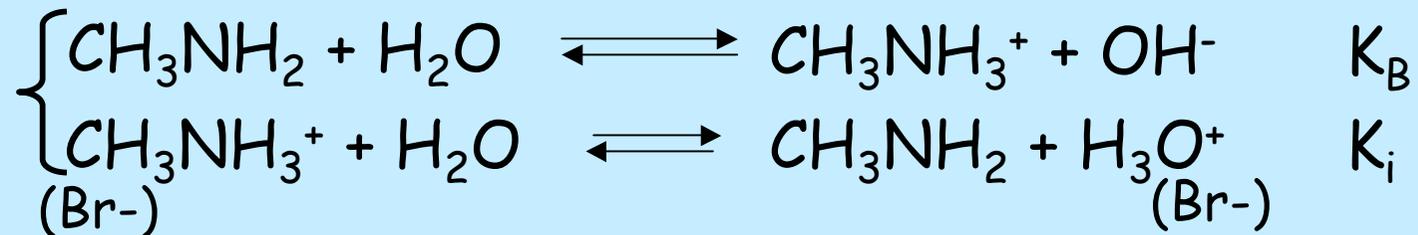
Per 0.4l (400ml):

$$0.4 \cdot 3.75 \cdot 10^{-2} = 1.5 \cdot 10^{-2} \quad \text{moli da aggiungere a 0.4l}$$

$$1.5 \cdot 10^{-2} \cdot 56 = 0.84 \text{ g di KOH da aggiungere a 0.4l}$$

ESERCIZIO 7

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo in 500ml di H₂O 2.8g di CH₃NH₂ e 5.0g di CH₃NH₃Br. La costante di ionizzazione di CH₃NH₂ è K_B=4.4·10⁻⁴ M.



$$\begin{aligned} \text{moli}_{\text{CH}_3\text{NH}_2} &= g/PM = 2.8/31 = 9.0 \cdot 10^{-2} & \Rightarrow 0.09/0.5 = 0.18 \text{ M} = C_B \\ \text{moli}_{\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}} &= 5.0/112 = 4.45 \cdot 10^{-2} & \Rightarrow 0.0445/0.5 = 0.089 \text{ M} = C_S \end{aligned}$$

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = [\text{OH}^-] \frac{C_S}{C_A}$$

$$4.4 \times 10^{-4} = [\text{OH}^-] \frac{0.089}{0.18} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 4.4 \times 10^{-4} \frac{0.18}{0.089} = 8.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 3.05 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 10.95$$

ESERCIZIO 8

Quanti grammi di CH_3COONa bisogna aggiungere a 100ml di una soluzione di CH_3COOH 0.2M perché la soluzione risultante abbia $\text{pH}=4.0$

$$K_A = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$\text{pH}=4.0 \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{C_S}{C_A} \Rightarrow C_S = \frac{K_A C_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$C_S = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.2}{10^{-4}} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow n = 3.6 \times 10^{-2} \times 0.1 = 3.6 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

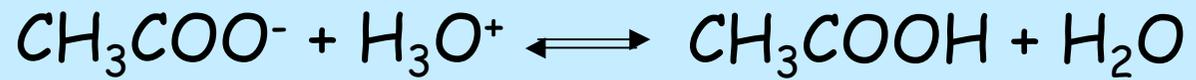
$$g = n \text{PM} = 3.6 \times 10^{-3} \times 82 = 0.295 \text{ g}$$

ESERCIZIO 9

In 1l di HCl 0.25M vengono aggiunte 0.6 moli di CH_3COONa .
Calcolare il pH della soluzione risultante, trascurando la
variazione di volume.

$$K_A = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Si ha la reazione:



$$\text{moli}_{\text{HCl}} = MV = 0.25 \cdot 1 = 0.25$$

per cui si formano 0.25 moli di CH_3COOH = moli di HCl

in soluzione restano 0.35 moli di CH_3COO^-

($0.6 - 0.25 = 0.35$ moli iniziali - moli consumate)

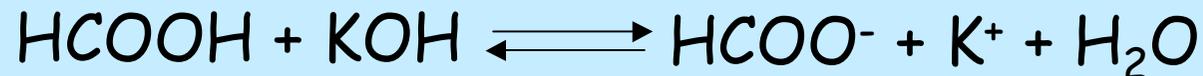
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C_S}{C_A} = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log \frac{0.35}{0.25} = 4.89$$

ESERCIZIO 10

Qual è il pH di una soluzione ottenuta dal mescolamento di 200ml di idrossido di potassio 0.1M con 300ml di acido formico 0.15M?

$$K_A = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

neutralizzazione HCOOH:



$$V_{\text{finale}} = 0.5\text{l}$$

$$\text{moli}_{\text{KOH}} = M \cdot V = 0.1\text{M} \cdot 0.2\text{l} = 0.02\text{moli}$$

$$\text{moli}_{\text{HCOOH}} = 0.15\text{M} \cdot 0.3\text{l} = 0.045\text{moli}$$

$$\text{moli}_{\text{finali HCOOH}} = \text{moli}_{\text{HCOOH}} - \text{moli}_{\text{KOH}} = 0.045 - 0.02 = 0.025$$

$$\text{moli}_{\text{HCOO}^-} = \text{moli}_{\text{KOH}} = 0.02$$

$$[\text{HCOOH}] = \frac{0.025}{0.5} = 0.05\text{M}$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{0.02}{0.5} = 0.04\text{M}$$

soluzione tampone:

$$\text{pH} = 3.75 + \log \frac{0.04}{0.05} = 3.65$$