

Esperienza 4:

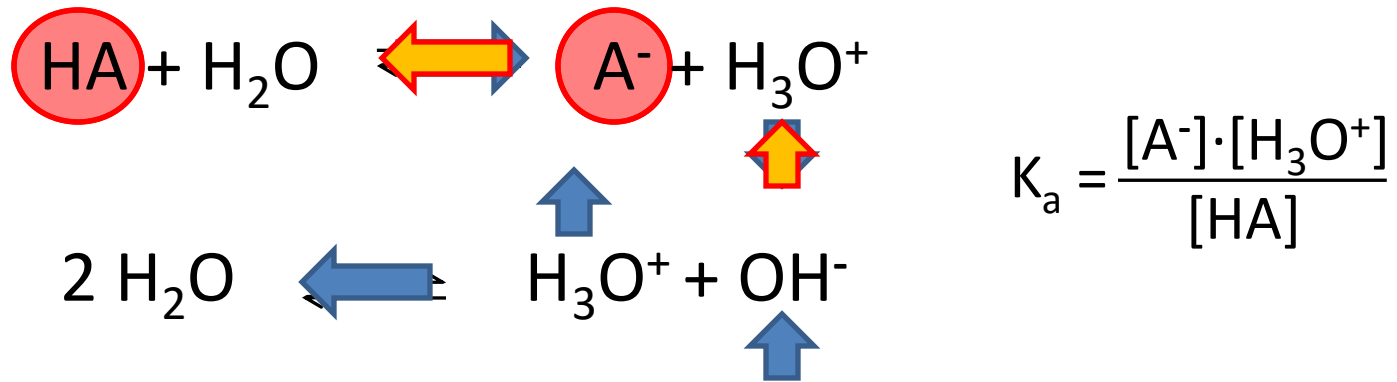
Preparazione di soluzioni tampone e verifica del potere tamponante

Soluzione tampone: soluzione il cui pH non varia in modo apprezzabile per piccole aggiunte di acidi o di basi. Inoltre, il pH di una soluzione tampone non varia quando viene diluita.

Per ottenere una soluzione tampone,
un acido debole e la sua base coniugata,
oppure **una base debole e il suo acido coniugato,**
devono essere **contemporaneamente** presenti in soluzione,
in equilibrio tra loro.

Una soluzione tampone si può ottenere sciogliendo un acido e un suo sale, oppure una base e un suo sale.

Esempio: soluzione tampone di un acido debole e un suo sale



Cosa succede per aggiunta di una piccola quantità di una qualsiasi base?

La base sposta l'equilibrio di idrolisi dell'acqua, consumando H_3O^+ . Allo stesso tempo, l'equilibrio del tampone si sposta a destra, producendo H_3O^+ e **mantenendo il pH costante.**

Cosa succede per aggiunta di una piccola quantità di un qualsiasi acido?

L'acido aggiunto sposta l'equilibrio di idrolisi del tampone verso sinistra, reagendo con la base coniugata e consumando H_3O^+ . **Il pH rimane comunque costante.**

Calcolo del pH di una soluzione tampone

	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
<i>i</i>	C_a	C_b	
Δ	$-x$	$+x$	$+x$
<i>eq</i>	$C_a - x \approx C_a$	$C_b \approx C_b + x$	x

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

HA è un acido debole, poco dissociato:
 x è piccolo rispetto a C_a e C_b .

$$K_a = \frac{C_b \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{C_b}$$

Equazione di Henderson-Hasselback:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

Per la massima efficienza del tampone, il $\text{p}K_a$ deve essere più vicino possibile al pH desiderato, in modo che il rapporto tra acido e base coniugati sia prossimo a 1.

Aggiunta di una base forte

	$\text{HA} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$
<i>i</i>	$C_a \quad C_{\text{OH}} \quad C_b$
<i>f</i>	$C_a - C_{\text{OH}} \quad - \quad C_b + C_{\text{OH}}$

REAZIONE A COMPLETEZZA

	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
<i>eq</i>	$C_a - C_{\text{OH}} \quad C_b + C_{\text{OH}} \quad x$

REAZIONE ALL'EQUILIBRIO

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

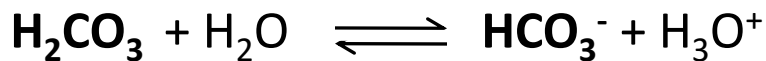
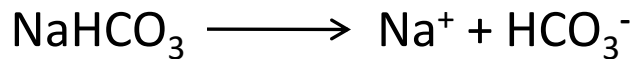
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(C_a - C_{\text{OH}}) \cdot K_a}{(C_b + C_{\text{OH}})} \quad \Longrightarrow$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b + C_{\text{OH}}}{C_a - C_{\text{OH}}}$$

Preparazione di un tampone

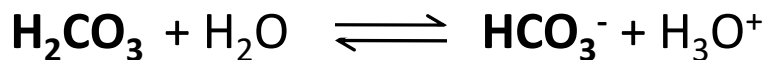
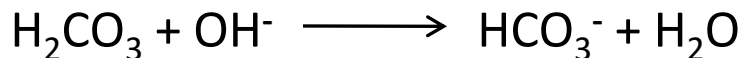
- 1) Soluzione di un acido debole e di un sale della sua base coniugata, in quantità (circa) equimolari.**

Esempio: H_2CO_3 e NaHCO_3 (tampone carbonato-bicarbonato)



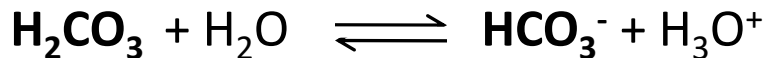
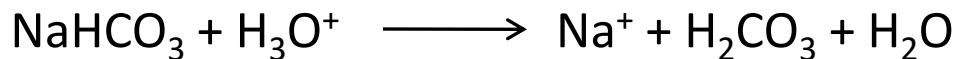
- 2) Soluzione di un acido debole e di una base forte, in rapporto di (circa) 2:1.**

Esempio: H_2CO_3 0.2 M e NaOH 0.1 M



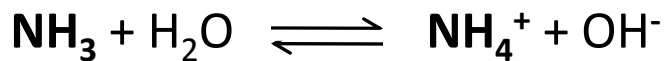
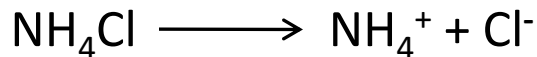
- 3) Soluzione del sale di un acido debole e di una base forte, in rapporto di (circa) 2:1.**

Esempio: NaHCO_3 0.2 M e HCl 0.1 M



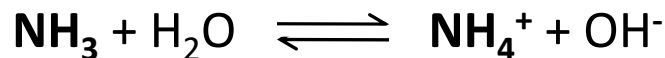
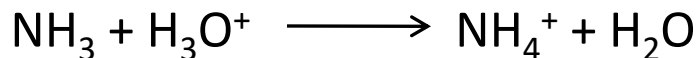
4) Soluzione di una base debole e di un sale del suo acido coniugato, in quantità (circa) equimolari.

Esempio: NH_3 e NH_4Cl (tampone ammoniacale)



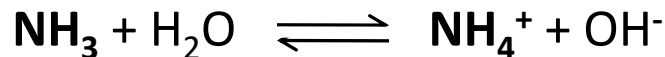
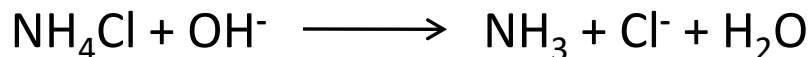
5) Soluzione di una base debole e di un acido forte, in rapporto di (circa) 2:1.

Esempio: NH_3 0.2 M e HCl 0.1M



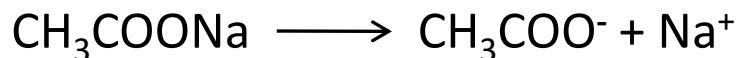
6) Soluzione del sale di una base debole e di un acido forte, in rapporto di (circa) 2:1.

Esempio: NH_4Cl 0.2 M e NaOH 0.1 M



Esempio:

Calcolare il pH di una soluzione tampone di acido acetico (CH_3COOH) 0.15 M e acetato di sodio (CH_3COONa) 0.20 M. Che variazione di pH si ottiene se a 200 mL di questa soluzione viene aggiunto 1.00 mL di acido cloridrico 0.200 M?



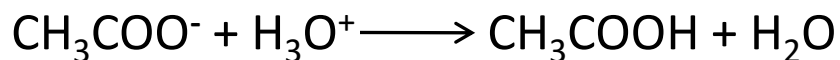
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	
<i>eq</i>	0.15 M	0.20 M x

$$K_a = 1.7 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$\text{pH} = 4.77 + \log \frac{0.20 \text{ M}}{0.15 \text{ M}} = 4.894$$

Aggiunta di acido cloridrico: $[\text{HCl}]_f = \frac{[\text{HCl}]_i \cdot V_i}{V_t + V_i} = \frac{0.200 \text{ M} \cdot 1.00 \text{ mL}}{(200 + 1.00) \text{ mL}} = 9.95 \cdot 10^{-4} \text{ M}$



REAZIONE DI NEUTRALIZZAZIONE

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	
<i>eq</i>	$(0.15 + 9.95 \cdot 10^{-4}) \text{ M}$	$(0.20 - 9.95 \cdot 10^{-4}) \text{ M}$ x

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$\text{pH} = 4.890$$

Quanto efficace è il tampone?

Potere tamponante: efficienza del tampone nel mantenere costante il pH della soluzione, misurata come

$$\beta = -\frac{dC_A}{dpH} = \frac{dC_B}{dpH}$$

Esempio:

Calcolare il potere tamponante di un tampone acetato ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) preparato nell'esempio precedente.

$$\beta = -\frac{dC_A}{dpH}$$

Aggiunta di acido cloridrico: $[\text{HCl}]_f = 9.95 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

C_a prima dell'aggiunta: $C_a = 0.15 \text{ M}$

C_a dopo l'aggiunta: $C_a = (0.15 + 9.95 \cdot 10^{-4}) \text{ M}$

$\left. \begin{array}{l} C_a \text{ prima dell'aggiunta: } C_a = 0.15 \text{ M} \\ C_a \text{ dopo l'aggiunta: } C_a = (0.15 + 9.95 \cdot 10^{-4}) \text{ M} \end{array} \right\} dC_A = 9.95 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$\left. \begin{array}{l} \text{pH prima dell'aggiunta: } \text{pH} = 4.894 \\ \text{pH dopo l'aggiunta: } \text{pH} = 4.890 \end{array} \right\} dpH = -0.004$

$$\beta = -\frac{9.95 \cdot 10^{-4} \text{ M}}{-0.004} = 0.249$$

1. Preparazione dei reagenti

- ✓ Preparare 100 mL di una soluzione 0.100 M di H_2PO_4^- a partire dal sale **$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$** . Calcolare la concentrazione reale ottenuta.
- ✓ Preparare 100 mL di una soluzione 0.100 M di HPO_4^{2-} a partire dal sale **$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** . Calcolare la concentrazione reale ottenuta.
- ✓ In un becker da 50 o 100 mL preparare le seguenti soluzioni tampone, avendo cura che il volume totale sia sempre 50 mL:

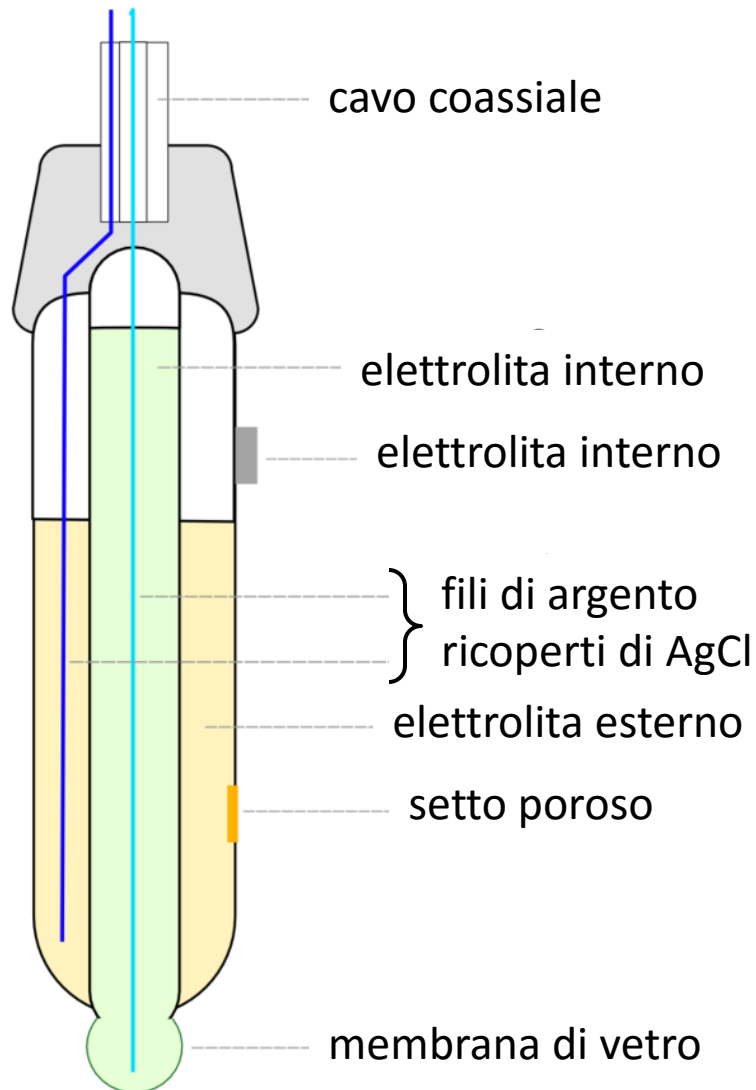
2. Preparazione delle soluzioni tampone

Soluzione	Volume H_2PO_4^- (mL)	Volume HPO_4^{2-} (mL)	Volume H_2O (mL)
Effetto del rapporto $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$			
1	20	0	30
2	15	5	30
3	10	10	30
4	5	15	30
5	0	20	30
Effetto della concentrazione di H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}			
3	10	10	30
6	5	5	40
7	2	2	46
8	0	0	50

3. Verifica del potere tamponante

- ✓ Per ogni soluzione registrare i volumi reali impiegati
- ✓ Misurare con pH-metro il pH reale della soluzione

pH-metro



Elettrodo a vetro

Misura della **differenza di potenziale** tra due elettrodi, uno dei quali (interno) è posto a contatto con la soluzione da misurare attraverso la membrana di vetro, mentre l'altro viene utilizzato come riferimento (elettrodo esterno).

Elettrodo interno:

Filo di Ag, immerso in una soluzione di KCl, satura in AgCl, con un pH definito da un sistema tampone

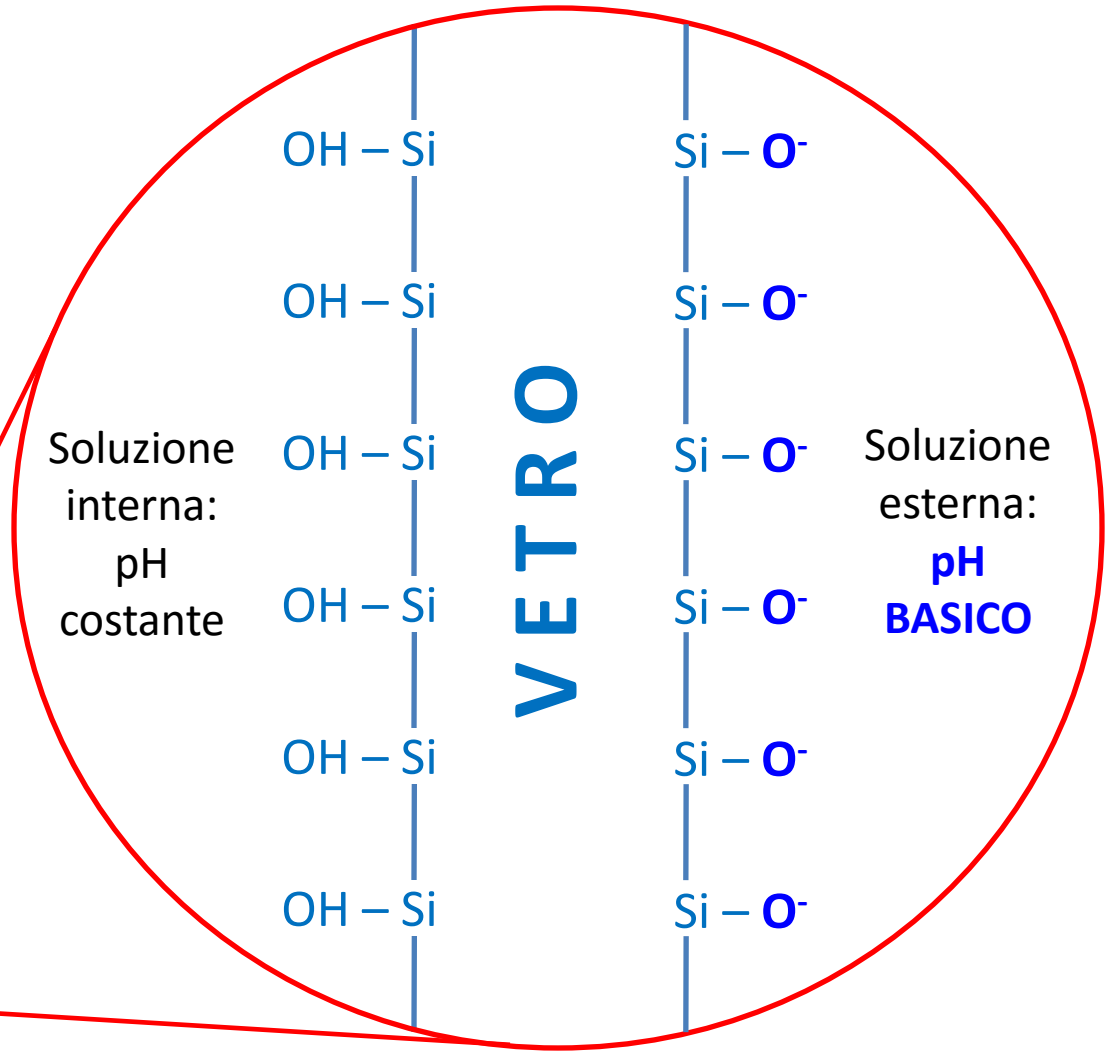
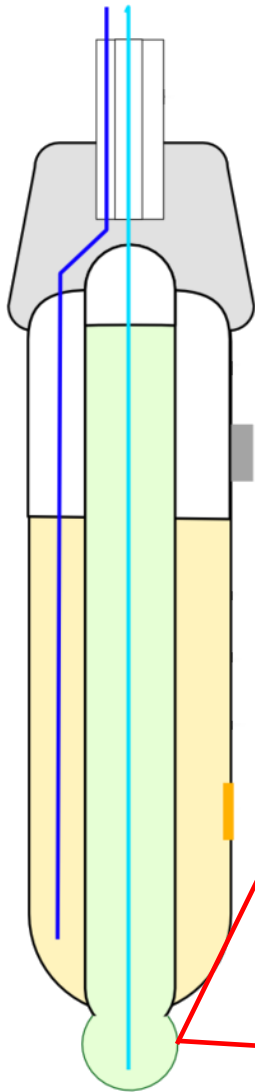
Elettrodo esterno:

Filo di Ag, immerso in una soluzione di KCl, satura in AgCl

Membrana di vetro:

Vetro molto sottile, attraverso il quale si forma una differenza di potenziale causata dai gruppi carichi che si formano sul vetro

pH-metro



3. Verifica del potere tamponante

- ✓ Per ogni soluzione registrare i volumi reali impiegati
- ✓ Misurare con pH-metro il pH reale della soluzione
- ✓ Aggiungere 1.0 mL di soluzione di **NaOH** 0.100 M con la pipetta graduata in dotazione, mescolare, e misurare di nuovo il pH della soluzione

3. Verifica del potere tamponante

Soluzione	Volume H_2PO_4^- (mL)	Volume HPO_4^{2-} (mL)	pH (prima dell'aggiunta)	pH (dopo l'aggiunta)
Effetto del rapporto $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$				
1	20	0		
2	15	5		
3	10	10		
4	5	15		
5	0	20		
Effetto della concentrazione di H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}				
3	10	10		
6	5	5		
7	2	2		
8	0	0		

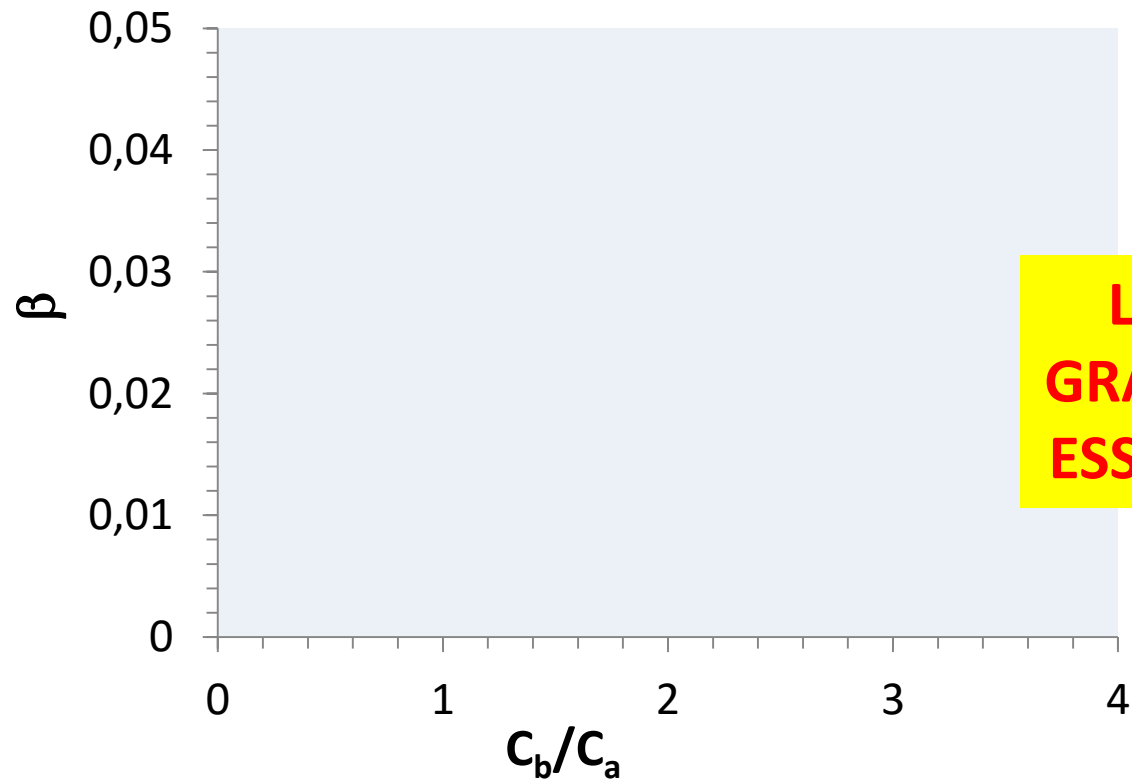
Riportare in modo chiaro i calcoli fatti nella relazione

4. Analisi dei dati

- ✓ Calcolare il potere tamponante reale di ciascuna soluzione
- ✓ Confrontare i risultati con quelli teorici sulla base del pH teorico per il tampone prima e dopo l'aggiunta di 1.0 mL di NaOH 0.100 M.

4. Analisi dei dati

- ✓ **Qual è l'effetto del rapporto C_b/C_a sul potere tamponante?** Riportare in grafico i valori ottenuti dalle soluzioni sperimentali 2, 3 e 4 e confrontarli con quelli ottenuti per via teorica.



- ✓ **Qual è l'effetto della concentrazione di tampone sul potere tamponante?** Riportare in grafico i valori ottenuti dalle soluzioni sperimentali 3, 6 e 7 e confrontarli con quelli ottenuti per via teorica.