

CHIMICA GENERALE

Corso A

Anno Accademico 2024-2025

Docente: Prof. Francesco Pineider

Email: francesco.pineider@unipi.it

*Indirizzo: Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Moruzzi 13*

Equilibri Acido-Base

Capitolo 17



La Soluzione Tampone

Una **soluzione tampone** è una soluzione di:
un acido debole o una base debole + il suo sale
che ha il potere di **resistere a cambiamenti del pH** a seguito dell'aggiunta di
piccole quantità di acidi e basi forti

Entrambi i membri **acido debole/sale** o **base debole/sale** devono essere presenti in **concentrazioni simili** e **abbastanza grandi** da reagire con acidi o basi aggiunte

Consideriamo una soluzione di uguale molarità di
CH₃COOH e **CH₃COONa**

Aggiunta di **acido forte**:

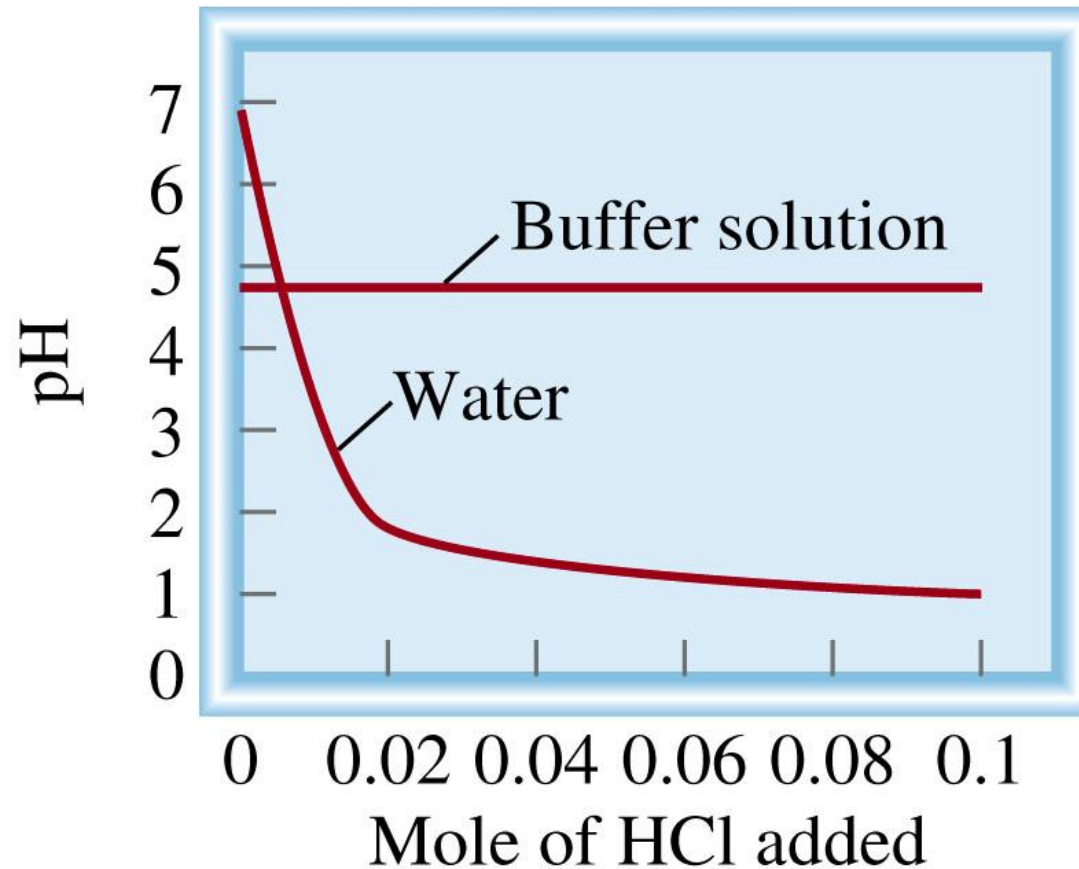
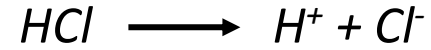


Aggiunta di **base forte**:



La Soluzione Tampone

Variazione del pH all'aggiunta di un acido forte



La Soluzione Tampone

Esempi

Quali delle seguenti soluzioni sono sistemi tampone?

(a) KF/HF , (b) KBr/HBr , (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$

(a) HF è un **acido debole** e F^- la sua **base coniugata**

E' un sistema tampone

(b) HBr è un **acido forte**

NON è un sistema tampone

(c) CO_3^{2-} è una **base debole** e HCO_3^- è il suo **acido coniugato**

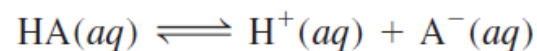
E' un sistema tampone

Quale delle seguenti soluzioni può essere considerata un sistema tampone? (a) $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, (b) $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$, (c) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ è la piridina; la sua K_b è fornita nella Tabella 15.5). Motiva la tua risposta.

Problema di verifica Quali dei seguenti sono sistemi tamponi? (a) KF/HF , (b) KBr/HBr , (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

La Soluzione Tampone

Calcolo del pH



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

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

*In una soluzione tampone
x è sempre trascurabile*

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{conjugate base}]}{[\text{acid}]}$$

Equazione di Henderson - Hasselbalch

N.B.: In un tampone *equimolare* ($[\text{HA}] = [\text{A}^-]$) il **pH** di è uguale a $\text{p}K_a$ dell'acido

La Soluzione Tampone

Capacità tamponante

La *capacità tamponante* di una soluzione tampone *non è illimitata*:

- Si possono aggiungere acidi e basi forti in quantità *non superiore al 10%* della componente del tampone che reagisce con la sostanza aggiunta;
- L'intervallo di azione del tampone è considerato di circa 2 unità di pH a cavallo del pK_a ($pK_a - 1$; $pK_a + 1$) che corrisponde ad un rapporto C_B/C_A tra 0.1 e 10.

ESEMPIO: Un tampone acetico è formato da 0,16 moli di CH_3COOH e 0,25 moli di CH_3COO^- , quante moli di base forte/acido forte si possono aggiungere affinché il sistema non perda la sua capacità tamponante?

$0.16 \cdot 10 / 100 = 1.6 \cdot 10^{-2}$ moli di *base forte* possono essere aggiunte al massimo

$0.25 \cdot 10 / 100 = 2.5 \cdot 10^{-2}$ moli di *acido forte* possono essere aggiunte al massimo

(a) Calcola il pH di un sistema tampone contenente CH_3COOH 1.0 M e CH_3COONa 1.0 M. (b) Qual è il pH del sistema tampone dopo l'aggiunta di 0.10 moli di HCl gassoso a 1.0 L di soluzione? Assumi che il volume della soluzione non cambi quando si aggiunge HCl.

Solution (a) We summarize the concentrations of the species at equilibrium as follows:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$		
Initial (M):	1.0	0	1.0
Change (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrium (M):	$1.0 - x$	x	$1.0 + x$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1.0 + x)}{(1.0 - x)}$$

Assuming $1.0 + x \approx 1.0$ and $1.0 - x \approx 1.0$, we obtain

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1.0 + x)}{(1.0 - x)} \approx \frac{x(1.0)}{1.0}$$

or

$$x = [\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Thus,

$$\text{pH} = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

Oppure

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{conjugate base}]}{[\text{acid}]}$$

Equazione di Henderson - Hasselbalch

(b) When HCl is added to the solution, the initial changes are

	$\text{HCl}(aq) \longrightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$		
Initial (mol):	0.10	0	0
Change (mol):	-0.10	+0.10	+0.10
Final (mol):	0	0.10	0.10

	$\text{CH}_3\text{COO}^-(aq) + \text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(aq)$		
Initial (mol):	1.0	0.10	1.0
Change (mol):	-0.10	-0.10	+0.10
Final (mol):	0.90	0	1.1

	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$		
Initial (<i>M</i>):	1.1	0	0.90
Change (<i>M</i>):	- <i>x</i>	+ <i>x</i>	+ <i>x</i>
Equilibrium (<i>M</i>):	1.1 - <i>x</i>	<i>x</i>	0.90 + <i>x</i>

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.90 + x)}{1.1 - x}$$

Assuming $0.90 + x \approx 0.90$ and $1.1 - x \approx 1.1$, we obtain

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.90 + x)}{1.1 - x} \approx \frac{x(0.90)}{1.1}$$

or

$$x = [\text{H}^+] = 2.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Thus,

$$\text{pH} = -\log(2.2 \times 10^{-5}) = 4.66$$

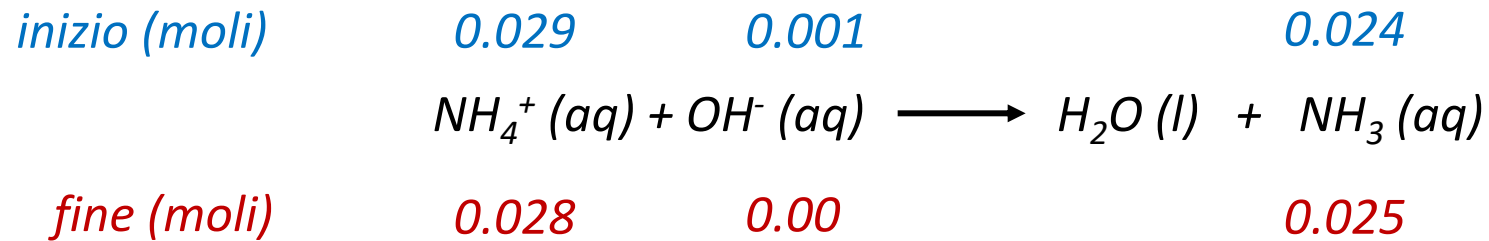
Variazione di pH:

$$4.74 - 4.66 = 0.08$$

Problema di verifica Calcola il pH del sistema tampone NH_3 0.30 M/ NH_4Cl 0.36 M. Qual è il pH dopo l'aggiunta di 20.0 mL di NaOH 0.050 M a 80.0 mL della soluzione tampone?



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{pK}_a = 9.25 \quad \text{pH} = 9.25 + \log \frac{[0.30]}{[0.36]} = 9.17$$



$$\text{Volume finale} = 80.0 \text{ mL} + 20.0 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0.028}{0.10} \quad [\text{NH}_3] = \frac{0.025}{0.10} \quad \text{pH} = 9.25 + \log \frac{[0.25]}{[0.28]} = 9.20$$

La Soluzione Tampone

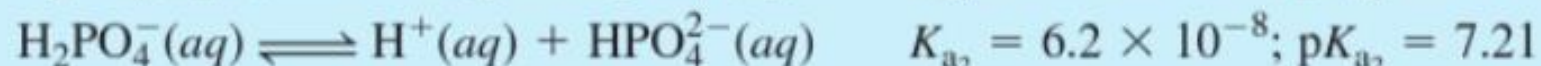
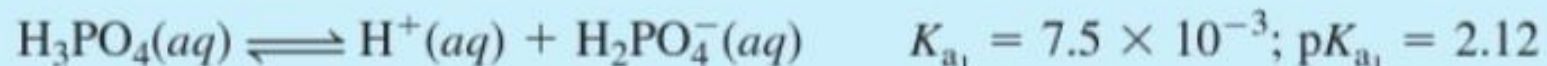
Preparazione di un tampone con un dato pH

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{conjugate base}]}{[\text{acid}]}$$

$$\log \frac{[\text{conjugate base}]}{[\text{acid}]} \approx 0$$

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a$$

Illustra come prepareresti un “tampone fosfato” con un pH di circa 7.40.



$$7.40 = 7.21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$\log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0.19$$



$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{0.19} = 1.5$$

Ad esempio: 1,5 moli di HPO_4^{2-} e 1 mole di H_2PO_4^- in 1 L di acqua

La Soluzione Tampone

Esercizi

Si desidera preparare una soluzione tampone a $\text{pH}=9.02$ miscelando opportuni volumi di soluzione

A) NH_4Br $6.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

B) NH_3 0.12 M

Calcolare quanto volume delle due soluzioni deve essere miscelato per preparare 250 ml di soluzione tampone

$\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4.80$

RISULTATO: *188 ml di A e 62 ml di B*

Per preparare 120 ml di soluzione tampone si utilizzano:

A) 60 mg di NaOH

B) 100 ml di soluzione di acido iodoacetico ($\text{pK}_a 3.12$) $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

C) H_2O per portare a 120 ml

Calcola il pH del tampone.

Calcola quanti ml di una soluzione acquosa di $\text{HCl} = 0.2 \text{ M}$ si devono aggiungere per abbassare il pH della soluzione di 0.5 unità.

RISULTATO: *$\text{pH} = 3.30$; 3.45 ml di $\text{HCl} 0.2 \text{ M}$*

Si desidera preparare una soluzione tampone a $pH=9.02$ miscelando opportuni volumi di soluzione

A) NH_4Br $6.0 \cdot 10^{-2} M$

B) NH_3 $0.12 M$

Calcolare quanto volume delle due soluzioni deve essere miscelato per preparare 250 ml di soluzione tampone

$pK_b NH_3 = 4.80$

Il pK_a dell'acido debole NH_4^+ è $14.00 - 4.80 = 9.20$. La soluzione che si deve preparare ha $pH = 9.02$, valore di poco inferiore a pK_a di NH_4^+ . Si forma il tampone ammonico e pertanto si utilizza la formula del tampone per ricavare il rapporto tra le concentrazioni molari di NH_4^+ e NH_3 a pH 9.02:

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Si ricava da questa formula il termine logaritmico:

$$\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pH - pK_a = 9.02 - 9.20 = -0.18$$

Si può quindi ottenere il valore del rapporto di concentrazione tra le due specie:

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{-0.18} = 0.66$$

Nella formula $pH = pK_a + \log ([NH_3]/[NH_4^+])$ il rapporto tra concentrazioni molari è anche il rapporto tra moli.

Indicando con le incognite x e y i volumi da utilizzare di soluzione di NH_4Br e NH_3 , rispettivamente, va impostato un sistema di due equazioni indipendenti nelle incognite x e y . Dato che si devono preparare 250 mL di soluzione, la prima equazione è $x + y = 0.25$. La seconda equazione può essere ricavata dal vincolo esistente tra le moli di NH_4^+ e di NH_3 nel sistema tampone:

$$\frac{n(NH_3)}{n(NH_4^+)} = 0.66$$

Esplicitando rispetto alle incognite x e y e tenendo presente che le moli si ottengono dal prodotto tra la concentrazione molare e il volume espresso in litri, si ricava la seconda equazione:

$$\frac{0.12 \cdot y}{6.0 \cdot 10^{-2} \cdot x} = 0.66$$

Riassumendo, il sistema risolutivo è:

$$x + y = 0.25$$

$$\frac{0.12 \cdot y}{6.0 \cdot 10^{-2} \cdot x} = 0.66$$

Risolvendolo si ottiene che $x = 1.88 \cdot 10^{-1} L$ (188 mL) e $y = 6.2 \cdot 10^{-2} L$ (62 mL)

Per preparare 120 ml di soluzione tampone si utilizzano:

A) 60 mg di NaOH

B) 100 ml di soluzione di acido iodoacetico (pK_a 3.12) $2.5 \cdot 10^{-2}$ M

C) H_2O per portare a 120 ml

Calcola il pH del tampone.

Calcola quanti ml di una soluzione acquosa di $HCl = 0.2$ M si deve aggiungere per abbassare il pH della soluzione di 0.5 unità.

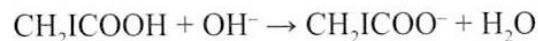
La quantità di acido debole presente in soluzione è:

$$n(CH_2ICOOH) = M \cdot V_{sz} = 2.5 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantità di base forte NaOH, cioè di ioni OH^- , è:

$$n(NaOH) = \frac{m(NaOH)}{m.m.(NaOH)} = \frac{60 \cdot 10^{-3}}{40.00} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Tra l'acido CH_2ICOOH e lo ione OH^- decorre la reazione quantitativa:



Essendo in difetto la base forte, essa si trasforma completamente in ioni CH_2ICOO^- consumando una pari quantità molare di acido. A reazione avvenuta nella soluzione sono presenti $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol ($2.5 \cdot 10^{-3} - 1.5 \cdot 10^{-3}$) di acido debole CH_2ICOOH e $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol di ioni CH_2ICOO^- .

Il pH della soluzione si calcola utilizzando la formula del tampone:

$$pH = pK_a + \log \frac{n(CH_2ICOO^-)}{n(CH_2ICOOH)} = 3.12 + \log \frac{1.5 \cdot 10^{-3}}{1.0 \cdot 10^{-3}} = 3.30$$

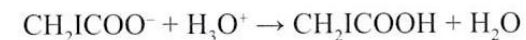
Abbassare il pH di 0.5 unità significa portarlo a 2.80. Tale valore è comunque interno all'intervallo di azione del tampone per cui si può utilizzare la formula del tampone per ricavare quanto HCl deve essere utilizzato:

$$2.80 = 3.12 + \log \frac{n(CH_2ICOO^-)}{n(CH_2ICOOH)}$$

Da questa si ottiene:

$$\frac{n(CH_2ICOO^-)}{n(CH_2ICOOH)} = 10^{(2.80-3.12)} = 10^{-0.32} = 0.479$$

L'acido forte introdotto in soluzione reagisce con la base debole CH_2ICOO^- mediante una reazione quantitativa:



Se si indica con x la quantità molare di ioni H_3O^+ (cioè di HCl) necessari, a reazione avvenuta nella soluzione vi sono $(1.0 \cdot 10^{-3} + x)$ mol di CH_2ICOOH e $(1.5 \cdot 10^{-3} - x)$ mol di CH_2ICOO^- .

Sostituendo si ottiene:

$$\frac{n(CH_2ICOO^-)}{n(CH_2ICOOH)} = 0.479 = \frac{1.5 \cdot 10^{-3} - x}{1.0 \cdot 10^{-3} + x}$$

Da questa relazione si ricava $x = 6.9 \cdot 10^{-4}$ mol

La quantità di soluzione di HCl 0.2 M da utilizzare è:

$$V_{sz} = \frac{n_{sz}}{M} = \frac{6.9 \cdot 10^{-4}}{0.2} = 3.45 \cdot 10^{-3} \text{ L (3.45 mL)}$$

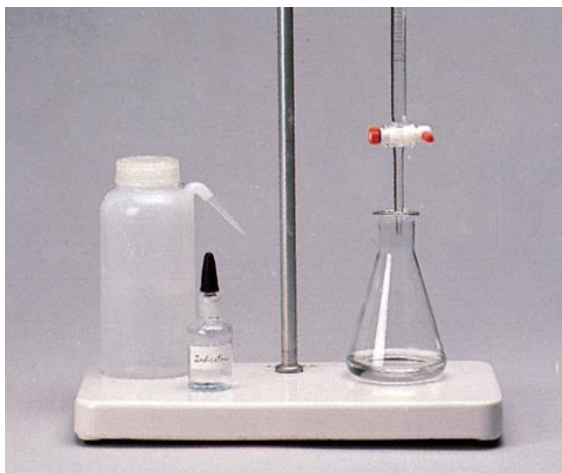
È da sottolineare il fatto che l'introduzione di tale quantità di soluzione di HCl nella soluzione tampone comporta una sua diluizione, senza però alterare il rapporto di concentrazione tra le specie CH_2ICOOH e CH_2ICOO^- che formano il tampone.

La Titolazione Acido-Base

In una **titolazione** una soluzione di **concentrazione accuratamente nota** viene aggiunta gradualmente ad un'altra soluzione di **concentrazione incognita** fino a che la reazione chimica tra le due soluzioni non sia **completa**

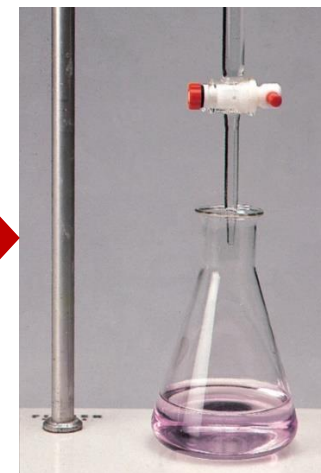
Punto di equivalenza: il punto a cui la reazione è **completa**

Indicatore: sostanza che **cambia colore** al (o vicino al) **punto di equivalenza**



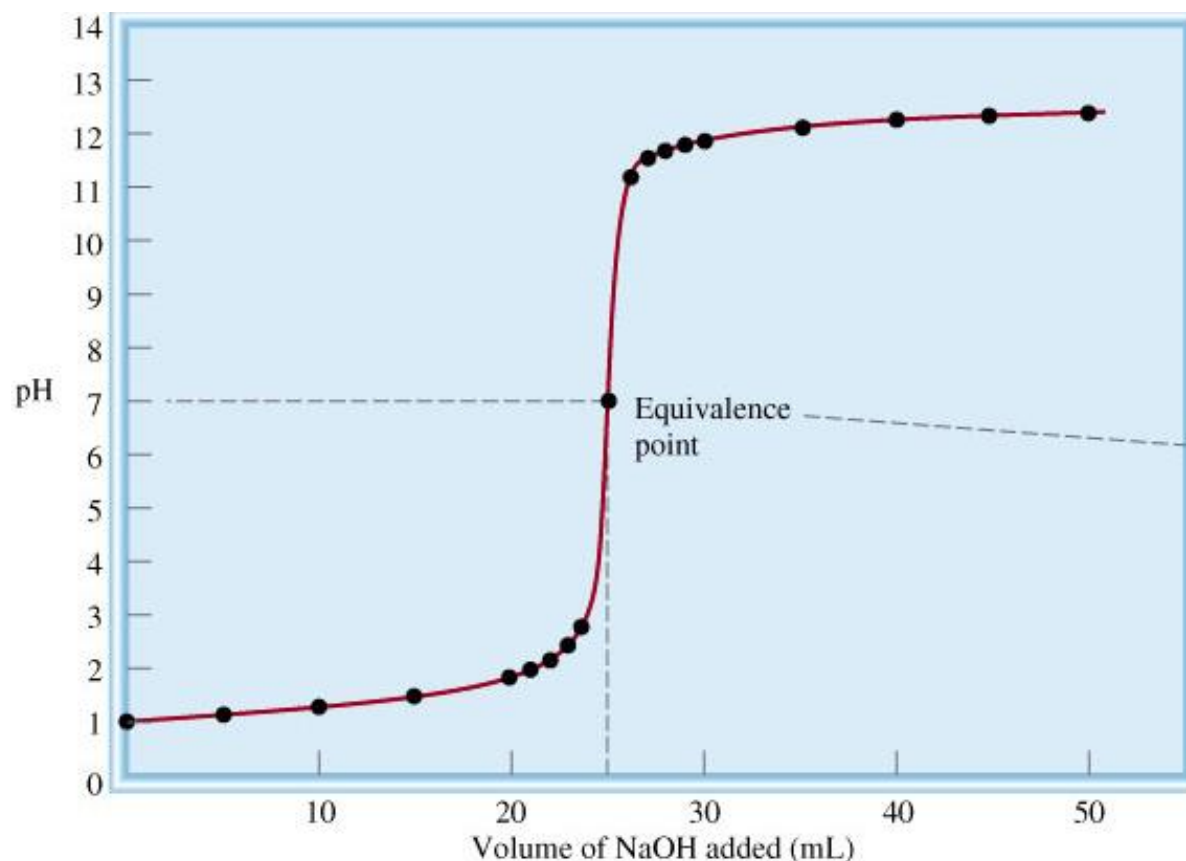
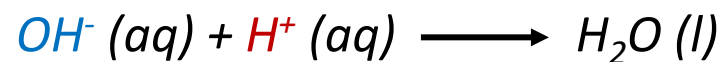
Aggiungi lentamente una base
ad un acido di concentrazione incognita

FINO A QUANDO
l'indicatore cambia colore



La Titolazione Acido-Base

Titolazione acido forte-base forte



Volume NaOH added (mL)	pH
0.0	1.00
5.0	1.18
10.0	1.37
15.0	1.60
20.0	1.95
22.0	2.20
24.0	2.69
25.0	7.00
26.0	11.29
28.0	11.75
30.0	11.96
35.0	12.22
40.0	12.36
45.0	12.46
50.0	12.52

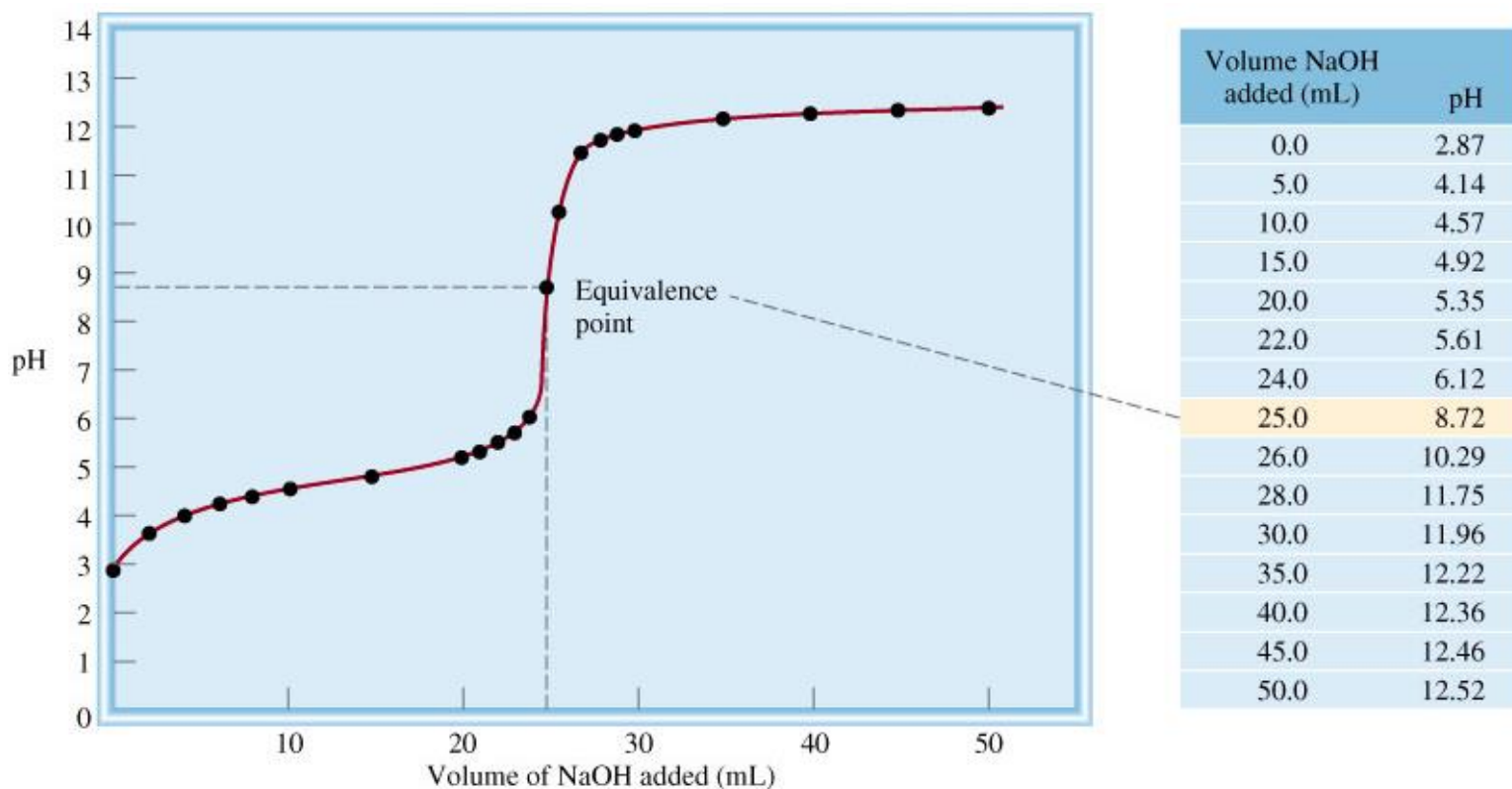
Una soluzione 0.100 M di NaOH (titolante) viene aggiunta a 25.0 ml di una soluzione 0.100 M di HCl (titolato)

La Titolazioni Acido-Base

Titolazione acido debole-base forte



Al punto di equivalenza ($\text{pH} > 7$): $\text{CH}_3\text{COO}^- (aq) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{OH}^- (aq) + \text{CH}_3\text{COOH} (aq)$

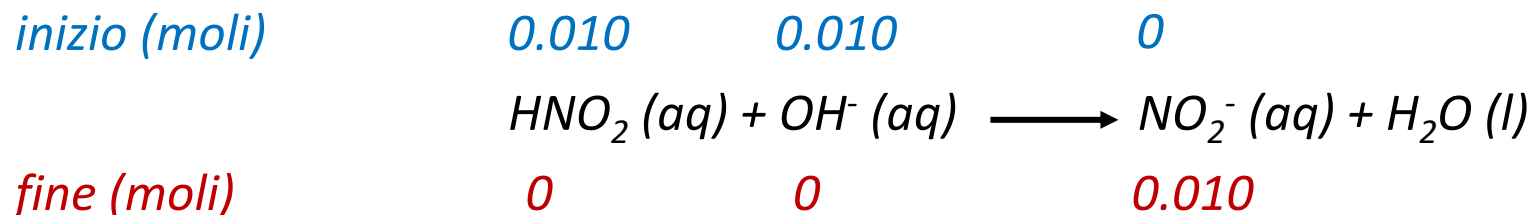


Una soluzione 0.100 M di NaOH viene aggiunta a 25.0 ml di una soluzione 0.100 M di CH_3COOH

La Titolazione Acido-Base

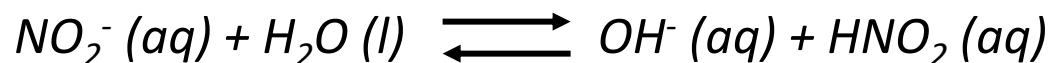
Titolazione acido debole-base forte

100 mL di una soluzione 0.10 M di HNO_2 sono titolati mediante l'aggiunta una soluzione 0.10 M di NaOH . Qual è il pH al punto di equivalenza?



Volume finale = 200 mL

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{0.010}{0.200} = 0.050 \text{ M}$$



Iniziale (M)	0.050	0	0
Cambiamento (M)	-x	+x	+x
Equilibrio (M)	0.050 - x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{x^2}{0.050-x} = 2.2 \times 10^{-11}$$

$$0.050 - x \approx 0.050$$

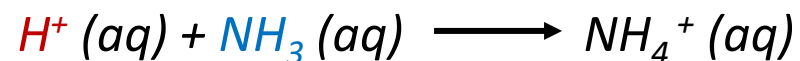
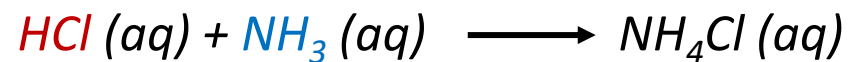
$$x \approx 1.05 \times 10^{-6} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = 5.98$$

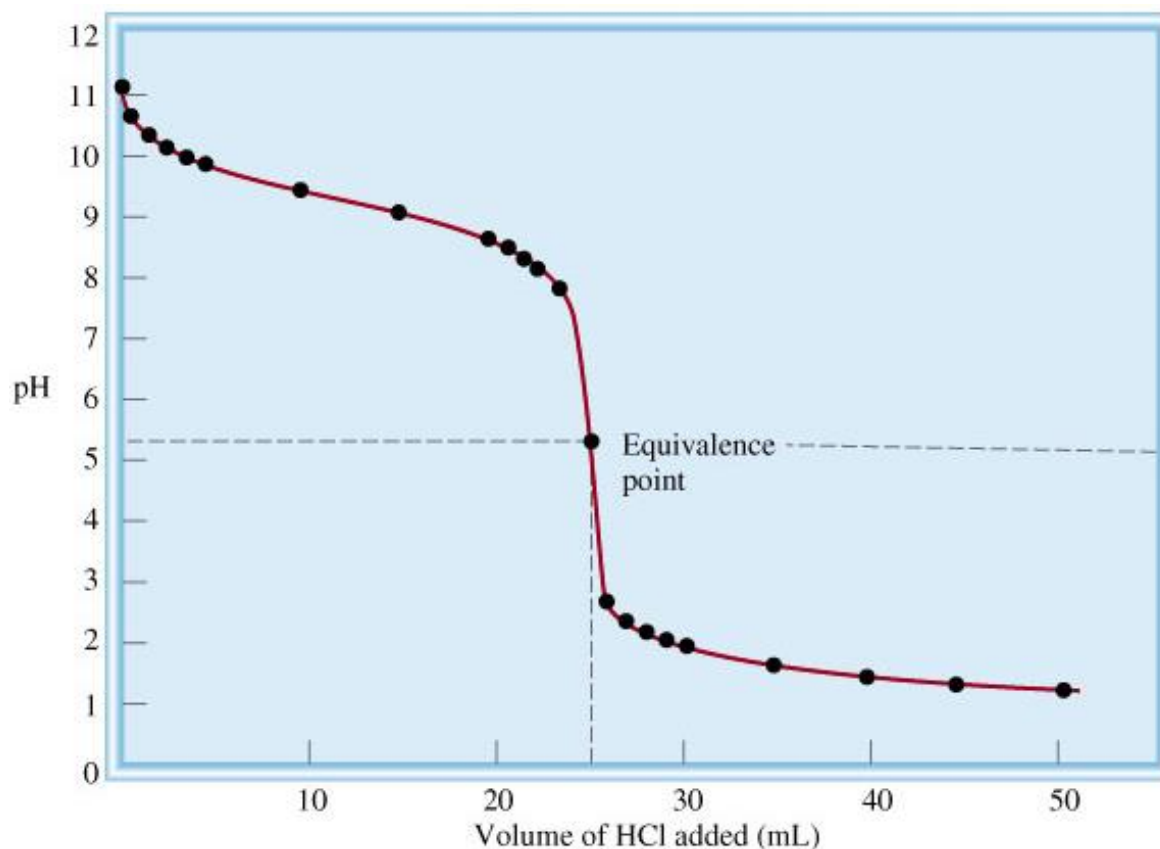
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.02$$

La Titolazione Acido-Base

Titolazione base debole-acido forte



Al punto di equivalenza ($\text{pH} < 7$): $\text{NH}_4^+ (aq) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (aq) + \text{H}^+ (aq)$

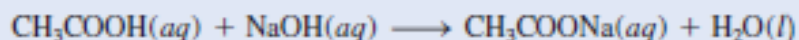


Volume HCl added (mL)	pH
0.0	11.13
5.0	9.86
10.0	9.44
15.0	9.08
20.0	8.66
22.0	8.39
24.0	7.88
25.0	5.28
26.0	2.70
28.0	2.22
30.0	2.00
35.0	1.70
40.0	1.52
45.0	1.40
50.0	1.30

Es 16.4 Chang ed 2

Calculate the pH in the titration of 25.0 mL of 0.100 *M* acetic acid by sodium hydroxide after the addition to the acid solution of (a) 10.0 mL of 0.100 *M* NaOH, (b) 25.0 mL of 0.100 *M* NaOH, (c) 35.0 mL of 0.100 *M* NaOH.

Strategy The reaction between CH₃COOH and NaOH is



We see that 1 mol CH₃COOH \approx 1 mol NaOH. Therefore, at every stage of the titration we can calculate the number of moles of base reacting with the acid, and the pH of the solution is determined by the excess acid or base left over. At the equivalence point, however, the neutralization is complete and the pH of the solution will depend on the extent of the hydrolysis of the salt formed, which is CH₃COONa.

Solution (a) The number of moles of NaOH in 10.0 mL is

$$10.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

The number of moles of CH₃COOH originally present in 25.0 mL of solution is

$$25.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ L CH}_3\text{COOH soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(Continued)

We work with moles at this point because when two solutions are mixed, the solution volume increases. As the volume increases, molarity will change but the number of moles will remain the same. The changes in number of moles are summarized next:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$		
Initial (mol):	2.50×10^{-3}	1.00×10^{-3}	0
Change (mol):	-1.00×10^{-3}	-1.00×10^{-3}	$+1.00 \times 10^{-3}$
Final (mol):	1.50×10^{-3}	0	1.00×10^{-3}

At this stage we have a buffer system made up of CH₃COOH and CH₃COO[−] (from the salt, CH₃COONa). To calculate the pH of the solution, we write

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ [\text{H}^+] &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_a}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ &= \frac{(1.50 \times 10^{-3})(1.8 \times 10^{-5})}{1.00 \times 10^{-3}} = 2.7 \times 10^{-5} M \end{aligned}$$

Therefore, $\text{pH} = -\log(2.7 \times 10^{-5}) = 4.57$

- (b) These quantities (that is, 25.0 mL of 0.100 *M* NaOH reacting with 25.0 mL of 0.100 *M* CH₃COOH) correspond to the equivalence point. The number of moles of NaOH in 25.0 mL of the solution is

$$25.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

The changes in number of moles are summarized next:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$		
Initial (mol):	2.50×10^{-3}	2.50×10^{-3}	0
Change (mol):	-2.50×10^{-3}	-2.50×10^{-3}	$+2.50 \times 10^{-3}$
Final (mol):	0	0	2.50×10^{-3}

At the equivalence point, the concentrations of both the acid and the base are zero. The total volume is (25.0 + 25.0) mL or 50.0 mL, so the concentration of the salt is

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0500 \text{ mol/L} = 0.0500 \text{ M}$$

The next step is to calculate the pH of the solution that results from the hydrolysis of the CH₃COO[−] ions. Following the procedure described in Example 15.13 and looking up the base ionization constant (*K_b*) for CH₃COO[−] in Table 15.3, we write

$$K_b = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{0.0500 - x}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 5.3 \times 10^{-6} \text{ M}, \text{ pH} = 8.72$$

- (c) After the addition of 35.0 mL of NaOH, the solution is well past the equivalence point. The number of moles of NaOH originally present is

$$35.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(Continued)

The changes in number of moles are summarized next:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$		
Initial (mol):	2.50×10^{-3}	3.50×10^{-3}	0
Change (mol):	-2.50×10^{-3}	-2.50×10^{-3}	$+2.50 \times 10^{-3}$
Final (mol):	0	1.00×10^{-3}	2.50×10^{-3}

At this stage we have two species in solution that are responsible for making the solution basic: OH[−] and CH₃COO[−] (from CH₃COONa). However, because OH[−] is a much stronger base than CH₃COO[−], we can safely neglect the hydrolysis of the CH₃COO[−] ions and calculate the pH of the solution using only the concentration of the OH[−] ions. The total volume of the combined solutions is (25.0 + 35.0) mL or 60.0 mL, so we calculate OH[−] concentration as follows:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{60.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0167 \text{ mol/L} = 0.0167 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0.0167 = 1.78$$

$$\text{pH} = 14.00 - 1.78 = 12.22$$

Practice Exercise Exactly 100 mL of 0.10 *M* nitrous acid (HNO₂) are titrated with a 0.10 *M* NaOH solution. Calculate the pH for (a) the initial solution, (b) the point at which 80 mL of the base has been added, (c) the equivalence point, (d) the point at which 105 mL of the base has been added.

La Titolazione Acido-Base

Indicatori acido-base



$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \quad \text{Colore della forma acida (HIn) predomina}$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 10 \quad \text{Colore della base coniugata (In^-) predomina}$$

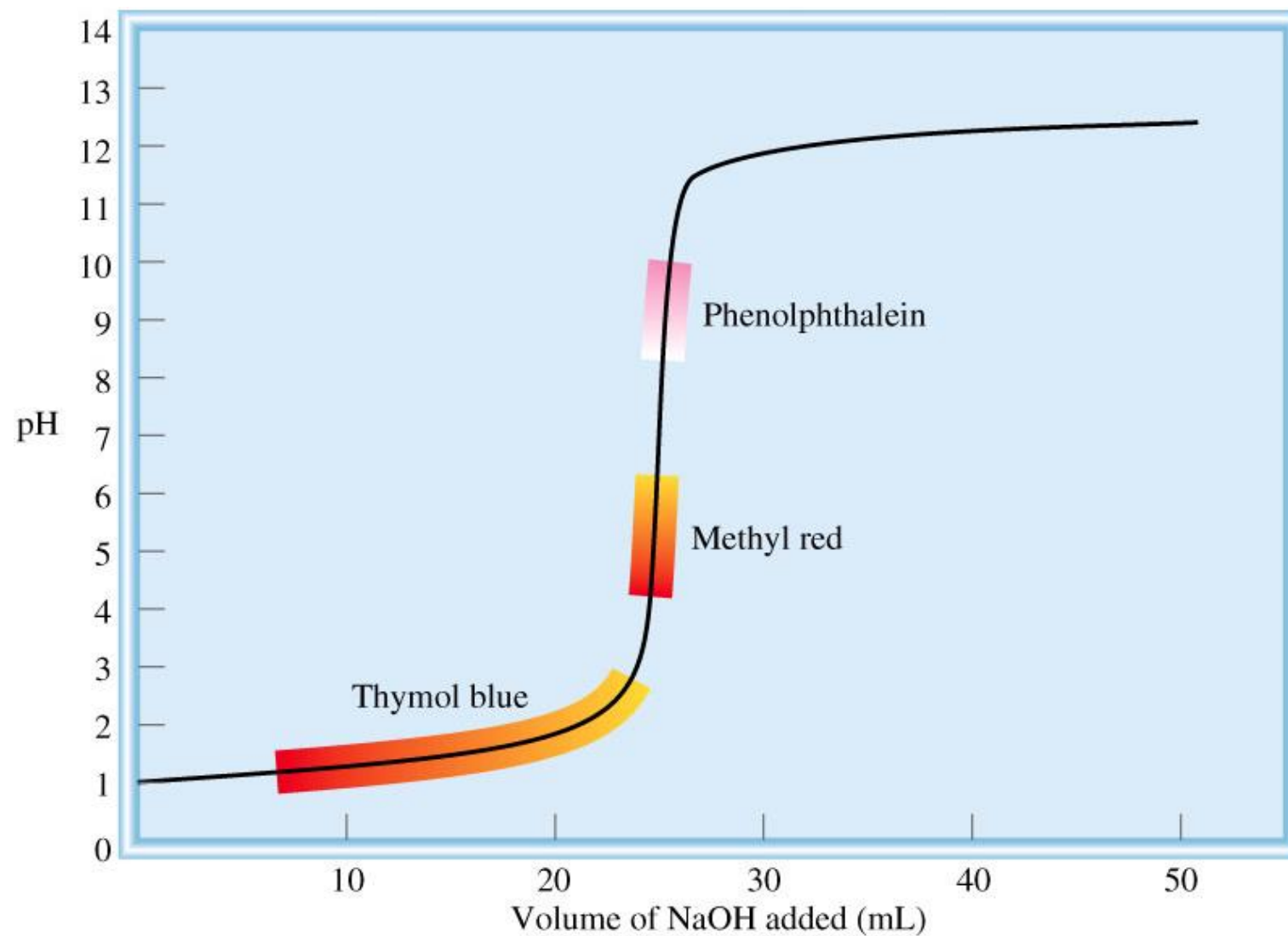
TABLE 16.1

Some Common Acid-Base Indicators

Indicator	Color		pH Range*
	In Acid	In Base	
Thymol blue	Red	Yellow	1.2–2.8
Bromophenol blue	Yellow	Bluish purple	3.0–4.6
Methyl orange	Orange	Yellow	3.1–4.4
Methyl red	Red	Yellow	4.2–6.3
Chlorophenol blue	Yellow	Red	4.8–6.4
Bromothymol blue	Yellow	Blue	6.0–7.6
Cresol red	Yellow	Red	7.2–8.8
Phenolphthalein	Colorless	Reddish pink	8.3–10.0

*The pH range is defined as the range over which the indicator changes from the acid color to the base color.

TITOLAZIONE ACIDO FORTE – BASE FORTE



La Titolazione Acido-Base

Indicatori acido-base

Quali sono i migliori indicatori da utilizzare in una titolazione di HNO_2 con KOH ?

- Titolazione di **acido debole** con **base forte**
- Al **punto di equivalenza** si forma un **sale con idrolisi basica**
- Al punto di equivalenza: $\text{pH} > 7$

=> Si possono usare il **rosso cresolo** o la **fenolftaleina**

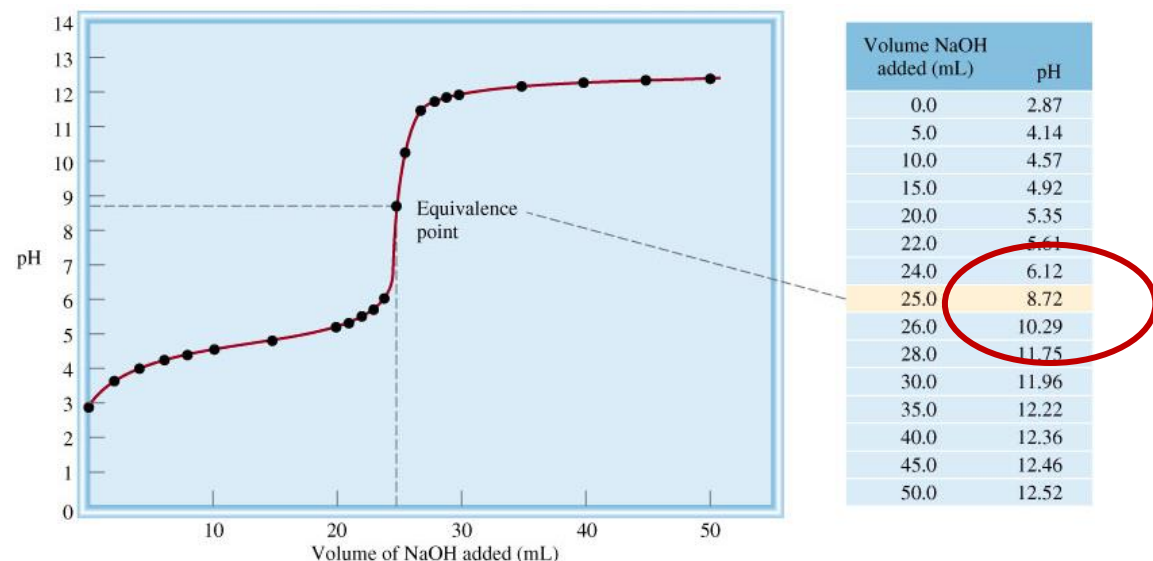


TABLE 16.1 Some Common Acid-Base Indicators

Indicator	Color		pH Range*
	In Acid	In Base	
Thymol blue	Red	Yellow	1.2–2.8
Bromophenol blue	Yellow	Bluish purple	3.0–4.6
Methyl orange	Orange	Yellow	3.1–4.4
Methyl red	Red	Yellow	4.2–6.3
Chlorophenol blue	Yellow	Red	4.8–6.4
Bromothymol blue	Yellow	Blue	6.0–7.6
Cresol red	Yellow	Red	7.2–8.8
Phenolphthalein	Colorless	Reddish pink	8.3–10.0

*The pH range is defined as the range over which the indicator changes from the acid color to the base color.

Problema di verifica Facendo riferimento alla Tabella 16.1, specifica quale indicatore o quali indicatori useresti per le seguenti titolazioni: (a) HBr con CH_3NH_2 , (b) HNO_3 con NaOH , (c) HNO_2 con KOH .

Gli Equilibri di Solubilità

Prodotto di solubilità



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

K_{ps} è detta *prodotto di solubilità*



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$$



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Dissoluzione di un solido ionico in una soluzione acquosa:

$$Q < K_{ps}$$

Soluzione insatura

Nessun precipitato

$$Q = K_{ps}$$

Soluzione satura

$$Q > K_{ps}$$

Soluzione soprasatura

Formazione di precipitato

Q = prodotto ionico = prodotto delle concentrazioni elevato al coefficiente stechiometrico

Gli Equilibri di Solubilità

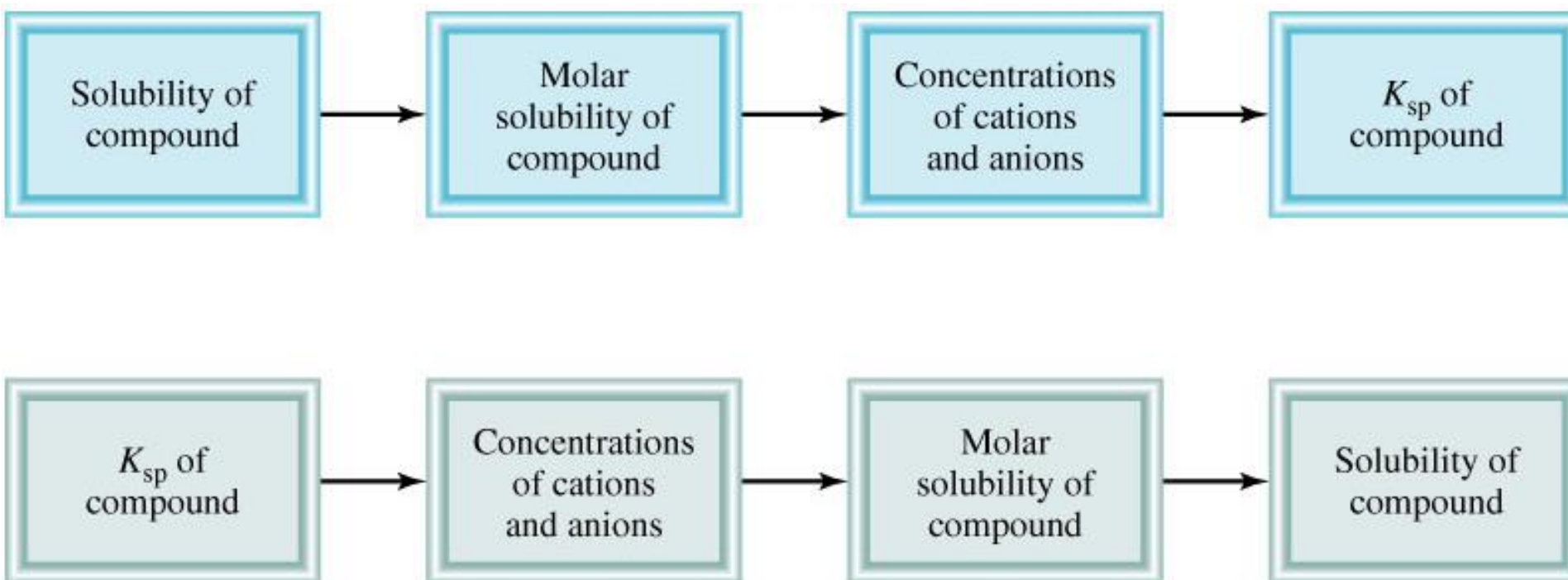
TABLE 16.2 Solubility Products of Some Slightly Soluble Ionic Compounds at 25°C

Compound	K_{sp}	Compound	K_{sp}
Aluminum hydroxide $[\text{Al}(\text{OH})_3]$	1.8×10^{-33}	Lead(II) chromate (PbCrO_4)	2.0×10^{-14}
Barium carbonate (BaCO_3)	8.1×10^{-9}	Lead(II) fluoride (PbF_2)	4.1×10^{-8}
Barium fluoride (BaF_2)	1.7×10^{-6}	Lead(II) iodide (PbI_2)	1.4×10^{-8}
Barium sulfate (BaSO_4)	1.1×10^{-10}	Lead(II) sulfide (PbS)	3.4×10^{-28}
Bismuth sulfide (Bi_2S_3)	1.6×10^{-72}	Magnesium carbonate (MgCO_3)	4.0×10^{-5}
Cadmium sulfide (CdS)	8.0×10^{-28}	Magnesium hydroxide $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$	1.2×10^{-11}
Calcium carbonate (CaCO_3)	8.7×10^{-9}	Manganese(II) sulfide (MnS)	3.0×10^{-14}
Calcium fluoride (CaF_2)	4.0×10^{-11}	Mercury(I) chloride (Hg_2Cl_2)	3.5×10^{-18}
Calcium hydroxide $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	8.0×10^{-6}	Mercury(II) sulfide (HgS)	4.0×10^{-54}
Calcium phosphate $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$	1.2×10^{-26}	Nickel(II) sulfide (NiS)	1.4×10^{-24}
Chromium(III) hydroxide $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$	3.0×10^{-29}	Silver bromide (AgBr)	7.7×10^{-13}
Cobalt(II) sulfide (CoS)	4.0×10^{-21}	Silver carbonate (Ag_2CO_3)	8.1×10^{-12}
Copper(I) bromide (CuBr)	4.2×10^{-8}	Silver chloride (AgCl)	1.6×10^{-10}
Copper(I) iodide (CuI)	5.1×10^{-12}	Silver iodide (AgI)	8.3×10^{-17}
Copper(II) hydroxide $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$	2.2×10^{-20}	Silver sulfate (Ag_2SO_4)	1.4×10^{-5}
Copper(II) sulfide (CuS)	6.0×10^{-37}	Silver sulfide (Ag_2S)	6.0×10^{-51}
Iron(II) hydroxide $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$	1.6×10^{-14}	Strontium carbonate (SrCO_3)	1.6×10^{-9}
Iron(III) hydroxide $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$	1.1×10^{-36}	Strontium sulfate (SrSO_4)	3.8×10^{-7}
Iron(II) sulfide (FeS)	6.0×10^{-19}	Tin(II) sulfide (SnS)	1.0×10^{-26}
Lead(II) carbonate (PbCO_3)	3.3×10^{-14}	Zinc hydroxide $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$	1.8×10^{-14}
Lead(II) chloride (PbCl_2)	2.4×10^{-4}	Zinc sulfide (ZnS)	3.0×10^{-23}

Gli Equilibri di Solubilità

La **solubilità molare (mol/L)** corrisponde al numero di moli di soluto dissolte in 1 L di soluzione satura

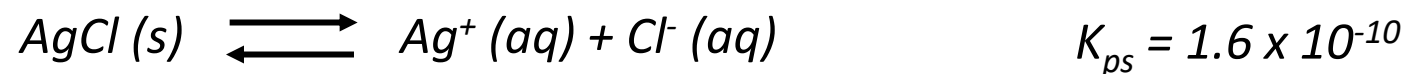
La **solubilità (g/L)** è la quantità in grammi di soluto disciolto in 1 L di soluzione satura



Gli Equilibri di Solubilità

ESEMPIO:

Calcolare la solubilità del cloruro di argento in acqua



Iniziale (M)	0	0	$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$
--------------	---	---	---------------------------------------

Cambiamento (M)	+s	+s	$K_{ps} = s^2$
-----------------	----	----	----------------

Equilibrio (M)	s	s	$s = \sqrt{K_{ps}}$
----------------	---	---	---------------------

$$[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$s = 1.3 \times 10^{-5} \quad \text{Solubilità molare}$$

$$\text{Solubilità di AgCl} = \frac{1.3 \times 10^{-5} \cancel{\text{mol AgCl}}}{1 \text{ L}} \times \frac{143.35 \text{ g AgCl}}{1 \cancel{\text{mol AgCl}}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

TABLE 16.3

Relationship Between K_{sp} and Molar Solubility (s)

Compound	K_{sp} Expression	Cation	Anion	Relation Between K_{sp} and s
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
BaSO ₄	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
Ag ₂ CO ₃	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{sp} = 4s^3; s = a \frac{K_{sp}^{\frac{1}{3}}}{4} b$
PbF ₂	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	s	$2s$	$K_{sp} = 4s^3; s = a \frac{K_{sp}^{\frac{1}{3}}}{4} b$
Al(OH) ₃	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	$3s$	$K_{sp} = 27s^4; s = a \frac{K_{sp}^{\frac{1}{4}}}{27} b$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{sp} = 108s^5; s = a \frac{K_{sp}^{\frac{1}{5}}}{108} b$

Queste sono parentesi

Gli Equilibri di Solubilità

Effetto dello ione a comune

ESEMPIO:

Se 2.00 mL di una soluzione 0.200 M di NaOH sono aggiunti a 1.00 L di una soluzione 0.100 M di CaCl_2 , si formerà un precipitato?

Gli ioni presenti nella soluzione sono Na^+ , OH^- , Ca^{2+} , Cl^-

L'unico possibile precipitato è Ca(OH)_2

Risulta $Q > K_{ps}$ per Ca(OH)_2 ?

$$[\text{Ca}^{2+}]_i = 0.100 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_i = 4.00 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}]_i [\text{OH}^-]_i^2 = 0.100 \times (4.00 \times 10^{-4})^2 = 1.60 \times 10^{-8}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 8.0 \times 10^{-6}$$

$$Q < K_{ps}$$

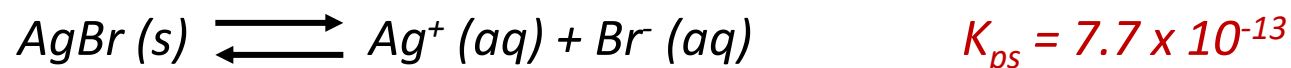
Non si ha precipitazione

Gli Equilibri di Solubilità

Precipitazione frazionata

ESEMPIO:

Quale concentrazione di ioni argento è richiesta al fine di far precipitare **SOLO AgBr** in una soluzione che contiene **sia ioni Br⁻ e Cl⁻** ad una concentrazione di 0.020 M?



$$K_{ps} = 7.7 \times 10^{-13}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Br}^-]} = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{0.020} = 3.9 \times 10^{-11} \text{ M}$$

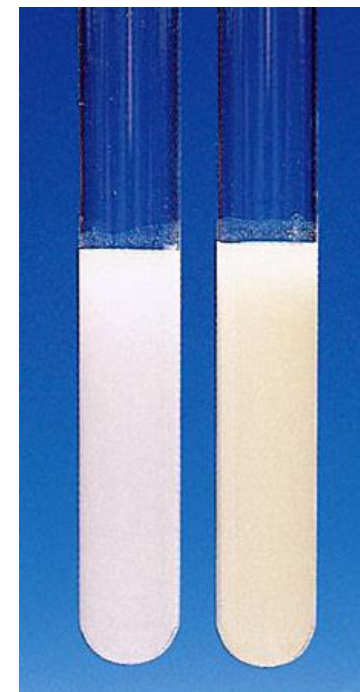


$$K_{ps} = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.020} = 8.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$3.9 \times 10^{-11} \text{ M} < [\text{Ag}^+] < 8.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$



Gli Equilibri di Solubilità

pH e solubilità

- La presenza di uno **ione in comune** diminuisce la solubilità
- **Basi insolubili** si sciolgono in **soluzioni acide**
- **Acidi insolubili** si sciolgono in **soluzioni basiche**



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$K_{ps} = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$4s^3 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$s = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$p\text{OH} = 3.55 \quad p\text{H} = 10.45$$

A pH **minori** di 10.45

Si ha una più bassa $[\text{OH}^-]$



Aumenta la solubilità di Mg(OH)_2

A pH **maggiori** di 10.45

Si ha una più alta $[\text{OH}^-]$

Diminuisce la solubilità di Mg(OH)_2

Si sa che la solubilità del solfato di calcio (CaSO_4) è 0.67 g/L. Calcola il valore del K_{ps} del solfato di calcio.

Problema di verifica La solubilità del cromato di piombo (PbCrO_4) è 4.5×10^{-5} g/L. Calcola il prodotto di solubilità di questo composto.

Esattamente 200 mL di una soluzione 0.0040 M di BaCl_2 vengono aggiunti a 600 mL esatti di K_2SO_4 0.0080 M. Si formerà un precipitato?

Problema di verifica Se 2.00 mL di una soluzione 0.200 M di NaOH vengono aggiunti a 1.00 L di una soluzione 0.100 M di CaCl_2 , vi sarà del precipitato?

Calcola la solubilità del cloruro di argento (in g/L) in una soluzione 6.5×10^{-3} M di nitrato di argento.

Problema di verifica Calcola la solubilità di AgBr in g/L in (a) acqua pura e (b) NaBr 0.0010 M.

Ripasso

Concetti fondamentali e parole chiave

- *Soluzioni tampone e equazione di Henderson-Hasselbalch*
- *Preparazione di una soluzione tampone*
- *Titolazioni acido-base: acido forte-base forte, acido debole-base forte, acido forte-base debole*
- *Indicatori acido-base*
- *Equilibri di solubilità*
- *Solubilità e solubilità molare*
- *Previsione di reazioni di precipitazione*
- *Effetto ione a comune e pH*

Ripasso

Domande ed esercizi utili

Eserciziario Chang, Overby capitolo 17

Domande

17.1-17.4

17.21-17.22

17.27-17.32

17.43-17.44

Esercizi

17.5-17.20

17.23-17.26

17.33-17.42

17.45-17.48

17.63-17.70

17.72-17.74

17.76-17.83

17.88-17.90

17.92-17.100

17.105-17.110