

Corso di Laboratorio Integrato di Chimica Generale BIOTEC-2011

Esercizi Svolti su Equilibri acido-base

1. - Quanto vale il pH di una soluzione 0.1 M di CO_2 se si ritiene che essa non esiste più come tale in H_2O e si sa che la $K_{a1\text{H}_2\text{CO}_3} = 2.5 \cdot 10^{-7}$?

Risposta:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (ritenuto completamente spostato verso destra!)

E quindi $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

In queste condizioni il secondo equilibrio $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ si può trascurare per cui:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} C^\circ} \quad \text{trascurando } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ come termine additivo, da cui}$$
$$\text{pH} = 1/2\text{p}K_{a1} - 1/2 \log C^\circ = 3.2 + 0.5 = 3.7$$

2. Se aumenta la pressione della CO_2 sopra la soluzione acquosa il pH della soluzione varia $\square$ o resta costante $\oplus$?

Se varia, aumenta $\oplus$ o diminuisce $\square$? Perché?

Risposta:

La solubilità della CO_2 aumenta all'aumentare della pressione secondo la legge di Henry $C(g) = K_H p(g)$.

Se la CO_2 in soluzione aumenta anche la concentrazione di H_2CO_3 aumenta secondo l'equilibrio:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ e quindi anche l'equilibrio $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ si sposterà verso destra aumentando la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e quindi il pH diminuirà.

3. A 20 mL di NH_3 0.1 M vengono aggiunti prima 5 mL di HCl 0.2 M e poi 10 mL di HNO_3 0.1 M. Calcolare il pH iniziale e dopo le due aggiunte. la K_b dell'ammoniaca è $1.8 \cdot 10^{-5}$ moli/litro.

Soluzione:

$$\text{pH iniziale} = 14 - (1/2 \text{p}K_b - 1/2 \log C^\circ) = 14 - (2.4 + 0.5) = 14 - 2.9 = 11.1$$

$$n\text{NH}_3 = 0.1 \times 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \quad n\text{HCl} = 0.2 \times 5 \cdot 10^{-3} = 10^{-3}$$

il pH sarà uguale alla $\text{p}K_a$, perchè in soluzione ci saranno, dopo reazione di HCl (acido fortissimo) con NH_3 , 10^{-3} moli di NH_3 e 10^{-3} moli di NH_4^+ , cioè l'acido e la base nelle stesse concentrazioni. $\text{pH} = 9.2$

Se alla soluzione tampone saranno aggiunte $0.1 \cdot 10^{-2} = 10^{-3}$ moli di HNO_3 acido fortissimo tutte le moli di NH_3 in soluzione si trasformeranno in NH_4^+ ed in soluzione avrò $2 \cdot 10^{-3}$ moli di NH_4^+ che determineranno il pH della soluzione (volume totale = $20 + 5 + 10 = 35$ mL) $[\text{NH}_4^+] = 2 \cdot 10^{-3} / 35 \cdot 10^{-3} = 5.7 \cdot 10^{-2}$

$$\text{pH}_{\text{finale}} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \log 5.7 \cdot 10^{-2} = 4.6 - 1/2 (-2 + 0.43) = 4.6 + 1.57/2 = 4.6 + 0.78 = 5.38$$

4. Qual'è il pH a cui viene tamponata una soluzione 0.2 M in NH_4^+ e 0.2 M in NH_3 se la pK_b dell' NH_3 è 4.8?

Risposta:

pH = 9.2 come calcolato nell'esercizio precedente!

Notare che il pH è lo stesso nei due casi anche se le concentrazioni dei tamponi sono diverse!!! E importante che il rapporto [acido]/[base coniugata] sia lo stesso: in questi casi uguale a 1.

5. Il pH della soluzione di ammoniaca è acido $\oplus$, basico $\square$ o neutro O? ($\text{pK}_b = 4.78$)
Se si aggiunge alla soluzione NH_4Cl il pH della soluzione aumenta $\oplus$ o diminuisce $\square$?
Perché?

Se si aggiunge NH_4^+ , acido coniugato alla base ammoniacale, il pH diminuisce perché si forma una soluzione tampone, che raggiungerà il valore della pK_a (pH = 9.2) quando $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$

- Calcolarlo se si aggiunge ad un litro di una soluzione di NH_3 0.1 M 0.07 moli di NH_4^+ .
- Se la quantità in moli di NH_4^+ aggiunta è pari a quella di NH_3 presente in soluzione, quanto vale il pH della soluzione risultante?

Soluzione:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log\left[\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right] = 9.2 - \log 1.43 = 9.2 - 0.155 = 9.045$$

nel caso di $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$ pH = 9.2

6. Qual'è il pH a cui viene tamponata una soluzione contenente 0.1 moli di NaHCO_3 e 0.1 moli di Na_2CO_3 , sapendo che per H_2CO_3 $\text{pK}_{a1} = 6.36$ e $\text{pK}_{a2} = 10.36$

Soluzione:

Essendo la soluzione tampone costituita da un acido debole e la sua base coniugata entrambe in concentrazione 0.1 Molare, il pH sarà uguale alla pK_a relativa all'equilibrio in cui sono contenute le specie HCO_3^- e CO_3^{2-} ovvero la $\text{pK}_{a2} = 10.36$. pH = 10.36

7. La soluzione tampone costituita da quantità uguali di HCO_3^- e CO_3^{2-} ha un pH = 10.33.
Da questo valore di pH è possibile definire il valore della pK_{a1} o della pK_{a2} ?

Risposta:

Poiché il pH di una soluzione tampone in cui sia l'acido che la base coniugata sono nella stessa concentrazione è dato dal valore della pK_a , in questo caso 10.33 è il valore della pK_a relativa alle specie HCO_3^- e CO_3^{2-} ovvero pK_{a2} quindi il pH definisce la $\text{pK}_{a2} = 10.33$

8. Per ogni sostanza elencata dire se è un acido od una base secondo Broensted e scrivere, se possibile, la specie coniugata.

Scrivere inoltre il relativo quoziente di reazione quando si pone la specie in acqua.

(a) NH_4^+ , (b) H_2PO_4^- , (c) CH_3COOH , (d) HSO_4^-

Risposta:

A) NH_4^+ , è l'acido coniugato della base NH_3
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
 $Q = [\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+]$

B) H_2PO_4^- , è un anfotero essendo una specie intermedia di un acido poliprotico: H_3PO_4 .

Sottostà quindi a due equilibri $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

e $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$

$Q_1 = [\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ e $Q_2 = [\text{H}_3\text{PO}_4] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

C) CH_3COOH , è un acido la cui base coniugata è CH_3COO^- .

Reazione: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $Q = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$

D) HSO_4^- , è un acido la cui base coniugata è SO_4^{2-} . Non è un anfotero perchè H_2SO_4 è completamente dissociato e quindi HSO_4^- non ha carattere basico.

$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $Q = [\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HSO}_4^-]$

9. Qual'è il pH di una soluzione formata da HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- nella stessa concentrazione 0.1 M, se le pKa dell' H_3PO_4 sono rispettivamente $\text{pKa}_1 = 2.15$, $\text{pKa}_2 = 7.2$, $\text{pKa}_3 = 12.38$?

Risposta:

La soluzione proposta è una soluzione tampone perchè contiene la base HPO_4^{2-} ed il suo acido coniugato H_2PO_4^- in concentrazioni uguali. Pertanto il pH sarà uguale alla pKa relativa alla reazione di equilibrio che contiene le due specie presenti in soluzione:

$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ la cui costante è K_{a2} . Pertanto il pH = $\text{pKa}_2 = 7.2$

10. Per ogni sostanza elencata dire se è un acido od una base secondo Broensted e scrivere, se possibile, la specie coniugata.

Scrivere inoltre il relativo quoziente di reazione quando si pone la specie in acqua.

(a) NH_4^+ , (b) CO_3^{2-} , (c) CH_3COOH , (d) Br^-

Per NH_3 $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Per CH_3COOH $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Per H_3PO_4 $K_{a1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.2 \cdot 10^{-13}$.

Per H_2CO_3 $K_{a1} = 4.4 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 4.7 \cdot 10^{-11}$.

Soluzione:

NH_4^+ = Acido coniugato della base NH_3

CO_3^{2-} = Base coniugata dell'acido HCO_3^-

CH_3COOH = Acido coniugato della base CH_3COO^-

Br^- = ione spettatore senza capacità di idrolizzare l'acqua.

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+]$

$[\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-] / [\text{CO}_3^{2-}]$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$

11. Calcolare inoltre il pH di una soluzione 0.1 M di Na_2CO_3 .
Se ad un litro di questa soluzione vengono aggiunte 0.1 moli di HCO_3^- qual'è il nuovo pH?

Soluzione.



Il pH sarà sicuramente basico. Trascurando la $[\text{OH}^-]$ come termine additivo

$$\text{poichè } c^\circ = 0.1 \text{ e } K_{b2} = 10^{-14} / 4.7 \times 10^{-11} = 2.13 \times 10^{-4} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{2.13 \times 10^{-4} \times 10^{-1}} = 4.61 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2.34 \text{ e quindi } \text{pH} = 14 - 2.34 = 11.66$$

All'aggiunta di 0.1 moli di HCO_3^- la base CO_3^{2-} è in presenza della stessa quantità dell'acido coniugato siamo quindi in presenza di una soluzione tampone il cui pH è determinato dal valore della pK_a dell'acido coniugato ovvero uguale alla pK_{a2}

$$\text{Essendo } K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11} \quad \text{pK}_{a2} = 10.33 = \text{pH}$$

12. Sulla base delle proprietà degli indicatori colorimetrici acido base, quale colore assumono i seguenti indicatori se aggiunti alla soluzione iniziale dell'esercizio precedente? (ogni indicatore viene aggiunto in una nuova aliquota di soluzione iniziale!).

Tabella Indicatori colorimetrici per le titolazioni acido-base

Indicatore acido base	K_{HInd}	Variazione di colore acido-base coniugata		
		Colore Hind		Colore Ind ⁻
2,4-dinitrofenolo	1.3×10^{-4}	Incolore	-	giallo
Verde di bromo cresolo	2.1×10^{-5}	Giallo	-	verdemare
Rosso di clorofenolo	1.0×10^{-6}	Giallo	-	rosso
Blu di bromotimolo	7.9×10^{-8}	Giallo	-	blu
Timoftaleina	1.0×10^{-10}	Incolore	-	blu

Risposta:

Il pH della soluzione essendo determinato da una quantità di specie acida o basica molto maggiore di quella dell'indicatore fissa la concentrazione degli ioni H_3O^+ nella soluzione in cui viene posto l'indicatore e quindi è questa concentrazione di H_3O^+ che determina la quantità della forma acida e basica dell'indicatore colorimetrico presenti nella soluzione.

Per definire il rapporto tra le quantità in moli della specie acida e basica dell'indicatore ad un determinato pH della soluzione in cui esso viene posto si applica la formula:

$$\text{pH} = \text{pK}_a(\text{ind}) - \log \frac{n_{\text{HInd}}}{n_{\text{Ind}^-}}$$

Quando il rapporto delle moli è ≥ 10 si osserverà il colore della specie Hind quando il valore del rapporto delle moli è ≤ 0.1 si vedrà il colore della specie Ind⁻.

Ad un certo valore di pH, il rapporto delle due forme in cui si può trovare l'indicatore dipende dal valore della sua pK_a .

Essendo infatti:
$$\text{pKa(ind)} - \text{pH} = \log \frac{n_{\text{HInd}}}{n_{\text{Ind}^-}}$$

nel caso specifico a pH = 11.66 si avrà:

per il 2,4-dinitrofenolo $3.88 - 11.66 = -7.78$ ciò significa che l'indicatore è praticamente tutto sotto forma di Ind^- e la colorazione sarà gialla. Anche gli altri indicatori si trovano tutti nella forma basica perché hanno tutti pKa inferiori al valore del pH della soluzione e quindi il valore del logaritmo del rapporto delle moli sarà sempre negativo, indicando un rapporto delle moli frazionario, ovvero un rapporto in cui prevale il numero di moli della specie al denominatore cioè Ind^- .

Verde di bromo cresolo = $4.68 - 11.66 = -6.98$

Rosso di clorofenolo = $6 - 11.66 = -5.66$

Blu di bromotimolo = $7.1 - 11.66 = -4.56$

Timoftaleina = $10 - 11.66 = -1.66$

Quale colore assumono invece nell'aliquota di soluzione a cui è stato aggiunto l' HCO_3^- ?

Risposta:

A pH = 10.33 si avrà:

per il 2,4-dinitrofenolo $3.88 - 10.33 = -6.45$

Verde di bromo cresolo = $4.68 - 10.33 = -5.65$

Rosso di clorofenolo = $6 - 10.33 = -4.33$

Blu di bromotimolo = $7.1 - 10.33 = -3.23$

Timoftaleina = $10 - 10.33 = -0.33$

Per cui tutti gli indicatori si troveranno nella loro forma basica eccetto la Timoftaleina per la quale, pur prevalendo la specie basica, il colore blu non è ancora sufficiente per essere percepito. Si ritiene infatti che il colore di una specie sia evidente quando il suo numero di moli sia dieci volte maggiore rispetto all'altro e quindi che il logaritmo del rapporto sia ≥ 1

12. Per ogni sostanza elencata dire se è un acido od una base secondo Brønsted e scrivere, se possibile, la specie coniugata.

Scrivere inoltre il relativo quoziente di reazione quando si pone la specie in acqua.

(a) NH_4^+ , (b) H_2PO_4^- , (c) CH_3COONa , (d) Cl^-

Per NH_3 $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Per CH_3COOH $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Per H_3PO_4 $K_{a1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.2 \cdot 10^{-13}$.

Per H_2CO_3 $K_{a1} = 4.4 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 4.7 \cdot 10^{-11}$.

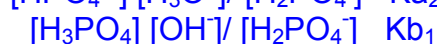
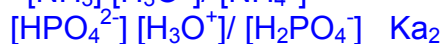
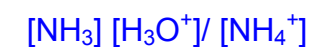
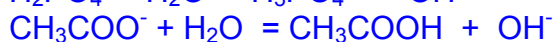
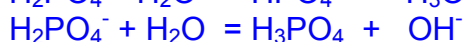
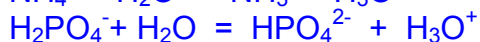
Soluzione:

NH_4^+ = Acido coniugato della base NH_3

H_2PO_4^- = specie anfotera che quando si comporta da acido produce la base coniugata HPO_4^{2-} e quando si comporta da base produce l'acido coniugato H_3PO_4

CH_3COONa = Base coniugata dell'acido CH_3COOH

Cl^- = ione spettatore senza capacità di idrolizzare l'acqua.



13. Calcolare inoltre il pH di una soluzione 0.1 M di NH_4Cl .

Se ad un litro di questa soluzione vengono aggiunte 0.05 moli di NaOH qual'è il nuovo pH?

Soluzione.



Il pH sarà sicuramente acido. Trascurando la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ come termine additivo

$$\text{poichè } c^\circ = 0.1 \text{ e } K_a = 10^{-14}/1.8 \times 10^{-5} = 5.55 \times 10^{-10} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5.55 \times 10^{-10} \times 10^{-1}} = 7.45 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.13$$

All'aggiunta di 0.05 moli di OH^- l'acido NH_4^+ reagisce formando 0.05 moli di NH_3 .

Rimarranno ancora $0.1 - 0.05 = 0.05$ moli di NH_4^+ formando quindi una soluzione tampone il cui pH è determinato dal valore della pK_a dell'acido della coppia tampone.

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{n_{\text{HA}}}{n_{\text{A}^-}} \quad \text{ma essendo } n_{\text{HA}} = n_{\text{A}^-} \text{ il rapporto è 1 e } \log 1 = 0$$

$$\text{per cui essendo } K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11} \quad \text{pK}_{a2} = 10.33 = \text{pH}$$

14. Nella titolazione di 100 mL di una soluzione 0.1 M di acido fosforico (H_3PO_4)

E) quale sostanza si usa come titolante?

F) Se la soluzione del titolante è 0.1 N, quanti mL di soluzione si dovranno aggiungere per arrivare al secondo punto equivalente?

G) Qual'è la specie presente al secondo punto equivalente ed il pH della soluzione in quel punto della titolazione?

H) Quale, tra gli indicatori colorimetrici riportati in tabella, può essere utilizzato per determinare quanti mL di titolante si sono aggiunti al secondo punto equivalente?

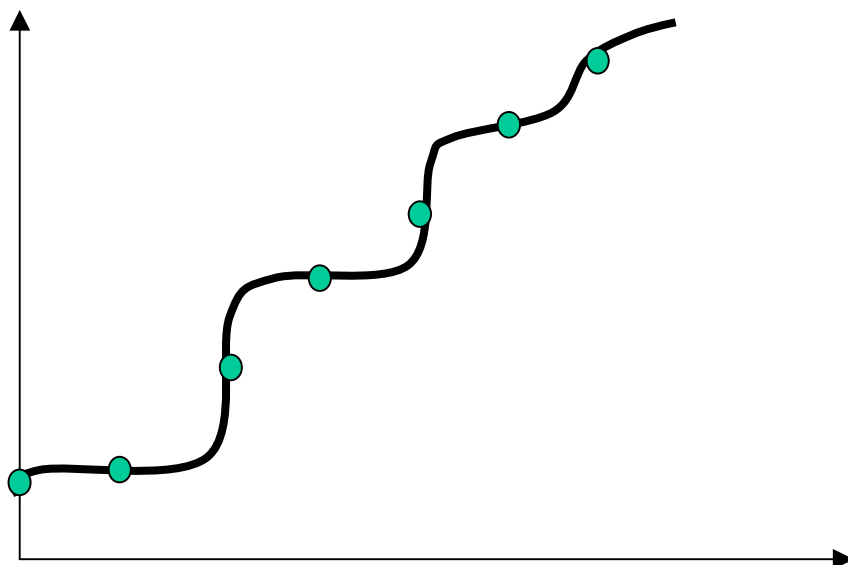
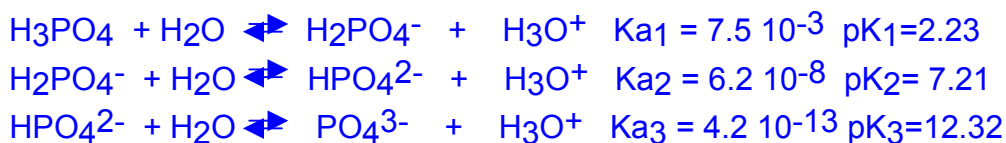
Per H_3PO_4 $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$.

Tabella Indicatori colorimetrici per le titolazioni acido-base

Indicatore acido base	K_{HInd}	Variazione di colore acido-base coniugata		
		Colore Hind		Colore Ind ⁻
2,4-dinitrofenolo	1.3×10^{-4}	Incolore	-	giallo
Verde di bromo cresolo	2.1×10^{-5}	Giallo	-	verdemare
Rosso di clorofenolo	1.0×10^{-6}	Giallo	-	rosso
Blu di bromotimolo	7.9×10^{-8}	Giallo	-	blu
Timoftaleina	1.0×10^{-10}	Incolore	-	blu

Soluzione:

Reazioni:



Per raggiungere il secondo P.E. servono $2 \times n\text{H}_3\text{PO}_4 = 2 \times 0.1 \times 100 \times 10^{-3} = 0.02$ che si trovano in 200 mL di titolante NaOH 0.1 N. La specie presente al II P.E. è HPO_4^{2-} un anfolita.

Il pH al II P.E. è quindi dato da $\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3} / 2 = 7.21 + 12.32 / 2 = 9.765$

L'indicatore più idoneo a cambiare colore a questo pH è la timolftaleina la cui pKa è circa 10. Infatti l'indicatore cambia colore quando il salto di pH al punto equivalente avviene nell'intervallo di $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$

15. Per ogni sostanza elencata dire se è un acido od una base secondo Broensted e scrivere, se possibile, la specie coniugata.

Scrivere inoltre il relativo quoziente di reazione quando si pone la specie in acqua.

(a) NH_3 , (b) HPO_4^{2-} , (c) NaHSO_4 , (d) NO_3^-

Per NH_3 $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Per H_2SO_4 $K_{a2} = 1.2 \cdot 10^{-2}$

Per H_3PO_4 $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$.

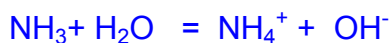
Soluzione:

NH_3 = Base debole coniugata all'acido NH_4^+

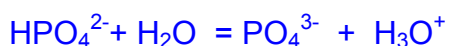
HPO_4^{2-} = specie anfolita che quando si comporta da acido produce la base coniugata PO_4^{3-} e quando si comporta da base produce l'acido coniugato H_2PO_4^-

NaHSO_4 = specie contenente l'anione HSO_4^- acido coniugato della base SO_4^{2-}

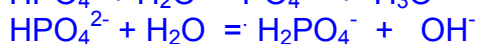
NO_3^- = ione spettatore senza capacità di idrolizzare l'acqua.



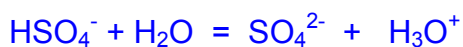
$$[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$$



$$[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad K_{a3}$$



$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]/[\text{HPO}_4^{2-}] \quad K_{b2}$$



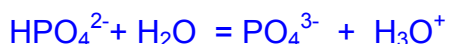
$$[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HSO}_4^-]$$

NO_3^- è uno ione che in acqua non provoca idrolisi basica perché non è in grado di legarsi al protone H^+ , tanto che quando si pone in acqua HNO_3 esso si dissocia completamente.

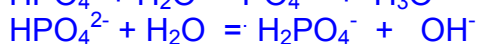
16. Calcolare inoltre il pH di una soluzione 0.1 M di Na_2HPO_4 .

Se ad un litro di questa soluzione vengono aggiunte 0.05 moli di HCl qual'è il valore del nuovo pH?

Soluzione.



$$[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad K_{a3}$$



$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]/[\text{HPO}_4^{2-}] \quad K_{b2}$$

Il pH di una specie anfotera si ricava come semisomma delle pKa. In questa formula non appare la c° della specie presente in soluzione. Tale formula vale quando la c° ha un valore non inferiore a 10^{-3} M.

Le pKa da considerare sono quelle relative agli equilibri a cui sottostà la specie in soluzione. In questo caso $\text{pH} = \text{pKa}_3 + \text{pKa}_2 / 2 = 12.38 + 7.2 / 2 = 9.79$

All'aggiunta di 0.05 moli di HCl la base HPO_4^{2-} reagisce quantitativamente con H_3O^+ derivante dalla dissociazione dell'HCl producendo 0.05 moli di H_2PO_4^- . Le moli di HPO_4^{2-} rimaste saranno quindi $0.1 - 0.05 = 0.05$. Siamo quindi in presenza di una soluzione tampone il cui pH è determinato dal valore della pKa dell'acido coniugato ovvero uguale alla pKa₂

Essendo $K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$ $\text{pKa}_2 = 7.2 = \text{pH}$

17. Sulla base delle proprietà degli indicatori colorimetrici acido base, quale colore assumono i seguenti indicatori se aggiunti alla soluzione iniziale dell'esercizio precedente? (ogni indicatore viene aggiunto in una nuova aliquota di soluzione iniziale!).

Tabella Indicatori colorimetrici per le titolazioni acido-base

Indicatore acido base	K_{HInd}	Variazione di colore acido-base coniugata		
		Colore HInd		Colore Ind ⁻
2,4-dinitrofenolo	$1.3 \cdot 10^{-4}$	Incolore	-	giallo
Verde di bromo cresolo	$2.1 \cdot 10^{-5}$	Giallo	-	verdemare
Rosso di clorofenolo	$1.0 \cdot 10^{-6}$	Giallo	-	rosso
Blu di bromotimolo	$7.9 \cdot 10^{-8}$	Giallo	-	blu
Timoftaleina	$1.0 \cdot 10^{-10}$	Incolore	-	blu

Risposta:

Il pH della soluzione essendo determinato da una quantità di specie acida o basica molto maggiore di quella dell'indicatore fissa la concentrazione degli ioni H_3O^+ nella soluzione in cui viene posto l'indicatore e quindi è questa concentrazione che determina la quantità della forma acida e basica dell'indicatore colorimetrico presenti nella soluzione.

Per definire il rapporto tra le quantità in moli della specie acida e basica dell'indicatore per un determinato pH della soluzione in cui esso viene posto si applica la formula:

$$\text{pH} = \text{pKa}(\text{ind}) - \log \frac{n_{\text{HInd}}}{n_{\text{Ind}^-}}$$

Quando il rapporto delle moli è ≥ 10 si osserverà il colore della specie Hind quando il valore del rapporto delle moli è ≤ 0.1 si vede il colore della specie Ind^- .

Per un certo valore del pH il rapporto delle due specie in cui si può trovare l'indicatore dipende dal valore della sua pKa.

Essendo infatti: $\text{pKa}(\text{ind}) - \text{pH} = \log \frac{n_{\text{HInd}}}{n_{\text{Ind}^-}}$

nel caso specifico a $\text{pH} = 9.79$ si avrà:

per il 2,4-dinitrofenolo $3.88 - 9.79 = -5.91$ ciò significa che l'indicatore è più di 10 volte sotto la forma Ind^- e la colorazione sarà gialla.

Il verde di bromo cresolo essendo $4.68 - 9.79 = -5.11$ sarà sotto la forma basica e quindi verdemare. Il rosso di clorofenolo, essendo $6 - 9.79 = -3.79$ sarà anche lui sotto forma di Ind^- e quindi la soluzione assumerà la colorazione rossa. Il blu di bromotimolo essendo $7.1 - 9.79 = 2.69$ produrrà una colorazione blu. La timoftaleina essendo $10 - 9.79 = 0.21$ assumerà una leggera colorazione blu perché sarà preponderante la specie Hind che è incolore.

Quale colore assumono invece gli indicatori soprascritti nell'aliquota della soluzione dell'esercizio precedente a cui è stato aggiunto l'HCl ?

Essendo il $\text{pH} = 7.2$ si avrà:

per il 2,4-dinitrofenolo $3.88 - 7.2 = -3.32$ ciò significa che l'indicatore è più di 10 volte sotto la forma Ind^- e la colorazione sarà gialla. Il verde di bromo cresolo essendo $4.68 - 7.2 = -2.52$ sarà sotto la forma basica e quindi verdemare. Il rosso di clorofenolo, essendo $6 - 7.2 = -1.2$ sarà più di 10 volte sotto forma di Ind^- e quindi la soluzione assumerà la colorazione rossa. Il blu di bromotimolo essendo $7.1 - 7.2 = -0.1$ sarà presente nelle due forme quasi nella stessa quantità e la colorazione sarà ibrida. La timoftaleina essendo $10 - 7.2 = 2.8$ produrrà una soluzione incolore perché sarà preponderante la specie Hind.

17. Per ogni sostanza elencata dire se è un acido od una base secondo Brønsted e scrivere, se possibile, la specie coniugata.

Scrivere inoltre il relativo quoziente di reazione quando si pone la specie in acqua.

(a) H_3PO_4 , (b) CO_3^{2-} , (c) CH_3COOH , (d) ClO_4^-

Per NH_3 $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Per CH_3COOH $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Per H_3PO_4 $K_{a1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.2 \cdot 10^{-13}$.

Per H_2CO_3 $K_{a1} = 4.4 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 4.7 \cdot 10^{-11}$.

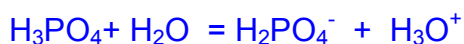
Soluzione.

H_3PO_4 = Acido coniugato della base H_2PO_4^-

CO_3^{2-} = Base coniugata dell'acido HCO_3^-

CH_3COOH = Acido coniugato della base CH_3COO^-

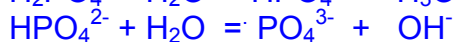
Br^- = ione spettatore senza capacità di idrolizzare l'acqua, tanto che se si introduce HBr in acqua si dissocia completamente.



$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad K_{a1}$$



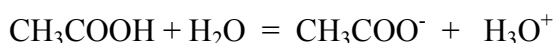
$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad K_{a2}$$



$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad K_{a3}$$



$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad K_{b2}$$



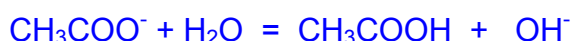
$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_a$$

Per ClO_4^- non è possibile scrivere il relativo quoziente di reazione perché HClO_4 è fortissimo (non è riportata la sua K_a perché non si può determinare).

18. Calcolare inoltre il pH di una soluzione 0.1 M di CH_3COONa .

Se ad un litro di questa soluzione vengono aggiunte 0.05 moli di HCl qual'è il valore del nuovo pH?

Soluzione.



$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad K_b$$

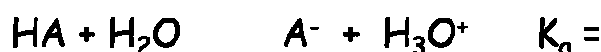
Il pH sarà sicuramente basico. Trascurando la $[\text{OH}^-]$ come termine additivo

$$\text{essendo } c^\circ = 0.1 \text{ e } K_b = 10^{-14}/1.8 \times 10^{-5} = 0.55 \times 10^{-9} \quad [\text{OH}^-] = 0.55 \times 10^{-9} \times 10^{-1} = 7.4 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5.13 \text{ e quindi } \text{pH} = 14 - 5.13 = 8.87$$

All'aggiunta di 0.05 moli di HCl 0.05 moli della base CH_3COO^- reagiscono per dare 0.05 moli di CH_3COOH e $0.1 - 0.05 = 0.05$ moli di CH_3COO^- rimangono in eccesso. Si è

pH di una soluzione tampone



$$K_a =$$

e trascurando x come termine additivo

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c^\circ_{\text{HA}}}{c^\circ_{\text{A}^-}} \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c^\circ_{\text{HA}}}{c^\circ_{\text{A}^-}}$$

$$\text{Quando } c^\circ_{\text{HA}} = c^\circ_{\text{A}^-} \text{ si ha } \text{pH} = \text{p}K_a \quad \text{pH del tampone}$$

Ogni coppia acido-base coniugata produce una soluzione tampone il cui pH è intorno al valore della $\text{p}K_a$ della coppia

quindi in presenza della stessa quantità dell'acido e della base coniugata e quindi si ha una soluzione tampone il cui pH è determinato dal valore della $\text{p}K_a$ dell'acido.

Essendo $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ $pK_a = 4.8 = pH$

19. Nella titolazione di 100 mL di una soluzione 0.1 M di Na_2CO_3

- A) quale sostanza si può usare come titolante? Un acido fortissimo: es. HCl
- B) Se la soluzione del titolante è 0.1 N, quanti mL di soluzione si aggiungeranno per arrivare al primo punto equivalente? 100 mL
- C) Qual'è il pH al primo punto equivalente? Al I P.E. è presente la specie HCO_3^- anfolita

$$\text{Per cui } pH = (pK_{a1} + pK_{a2}) / 2 = (6.37 + 10.26) / 2 = 8.31$$

- D) Quale, tra gli indicatori colorimetrici riportati in tabella, può essere utilizzato per determinare quanti mL di titolante si sono aggiunti per arrivare al primo punto equivalente?

Per H_2CO_3 $K_{a1} = 4.4 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$.

Tabella Indicatori colorimetrici per le titolazioni acido-base

Indicatore acido base	K_{HInd}	Variazione di colore acido-base coniugata		
		Colore $HInd$		Colore Ind^-
2,4-dinitrofenolo	$1.3 \cdot 10^{-4}$	Incolore	-	giallo
Verde di bromo cresolo	$2.1 \cdot 10^{-5}$	Giallo	-	verdemare
Rosso di clorofenolo	$1.0 \cdot 10^{-6}$	Giallo	-	rosso
Blu di bromotimolo	$7.9 \cdot 10^{-8}$	Giallo	-	blu
Timoftaleina	$1.0 \cdot 10^{-10}$	Incolore	-	blu

Risposta:

Il titolante sarà un acido fortissimo, es. HCl.

Si aggiungeranno 100 mL di titolante perchè contengono 0.01 equivalenti di H_3O^+ pari a quelli di Na_2CO_3 nella soluzione da titolare. $nH_3O^+ = 0.1 \times 100 \cdot 10^{-3} = 0.01 = nNa_2CO_3$

Il pH al primo P.E. sarà dato da 0.01 moli di HCO_3^- , specie anfolita, perchè intermedia dell'acido carbonico, acido diprotico.

$$pH = pK_{a1} + pK_{a2} / 2 = (6.37 + 10.26) / 2 = 8.31$$

L'indicatore più idoneo a cambiare colore a questo pH è blu di bromotimolo, la cui pK_a è circa 7.10. Infatti l'indicatore cambia colore quando il salto di pH al punto equivalente avviene nell'intervallo di $pH = pK_{Ind} \pm 1$

20. Per ogni sostanza elencata dire se è un acido od una base secondo Brønsted e scrivere, se possibile, la specie coniugata.

Scrivere inoltre il relativo quoziente di reazione quando si pone la specie in acqua.

(a) HCO_3^- , (b) HPO_4^{2-} , (c) CH_3COOH , (d) I^-

Per CH_3COOH $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Per H_3PO_4 $K_{a1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.2 \cdot 10^{-13}$.

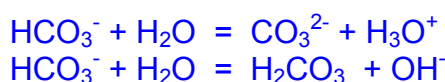
Per H_2CO_3 $K_{a1} = 4.4 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 4.7 \cdot 10^{-11}$.

HCO_3^- è una specie anfotera in quanto specie intermedia di un acido biprotico avente come acido coniugato la specie H_2CO_3 e come base coniugata la specie CO_3^{2-} .

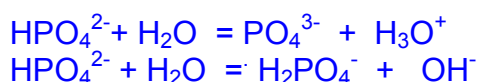
HPO_4^{2-} è anch'essa un anfotera in quanto una delle specie intermedie dell'acido triprotico. Il suo acido coniugato è H_2PO_4^- la sua base coniugata è PO_4^{3-} .

CH_3COOH = acido coniugato della base CH_3COO^-

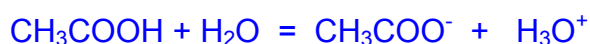
I^- è uno ione che non provoca idrolisi in acqua, tanto che se viene posto in acqua HI esso si dissocia completamente.



$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$



$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]} \frac{K_{a3}}{K_{b2}}$$



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



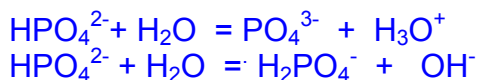
$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Per I^- non è possibile scrivere il relativo quoziente di reazione.

21. Calcolare inoltre il pH di una soluzione 0.1 M di Na_2HPO_4 .

Se ad un litro di questa soluzione vengono aggiunte 0.1 moli di PO_4^{3-} qual'è il nuovo valore di pH?

Soluzione.



$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \frac{K_{a3}}{K_{b2}}$$

Il pH di una specie anfotera si ricava come semisomma delle pKa. In questa formula non appare la c° della specie presente in soluzione. Tale formula vale quando la c° ha un valore non inferiore a 10^{-3} M.

Le pKa da considerare sono quelle relative agli equilibri a cui sottostà la specie in soluzione. In questo caso $\text{pH} = \text{pKa}_3 + \text{pKa}_2 / 2 = 12.38 + 7.2 / 2 = 9.79$

All'aggiunta di 0.1 moli di PO_4^{3-} , 0.1 moli di HPO_4^{2-} si troveranno insieme alle stesse moli della sua base coniugata. Siamo quindi in presenza di una soluzione tampone il cui pH è determinato dal valore della pKa dell'acido coniugato ovvero uguale alla pKa_3

Essendo $K_{a3} = 4.2 \cdot 10^{-13}$ $\text{pKa}_3 = 12.38 = \text{pH}$

22. Sulla base delle proprietà degli indicatori colorimetrici acido base, quale colore assumono i seguenti indicatori se aggiunti alla soluzione iniziale dell'esercizio precedente? (ogni indicatore viene aggiunto in una nuova aliquota di soluzione iniziale!).

Tabella Indicatori colorimetrici per le titolazioni acido-base

Indicatore acido base	K_{HInd}	Variazione di colore acido-base coniugata		
		Colore H_{Ind}	-	Colore Ind^-
2,4-dinitrofenolo	$1.3 \cdot 10^{-4}$	Incolore	-	giallo
verde di bromo cresolo	$2.1 \cdot 10^{-5}$	Giallo	-	verdemare
Rosso di clorofenolo	$1.0 \cdot 10^{-6}$	Giallo	-	rosso
Blu di bromotimolo	$7.9 \cdot 10^{-8}$	Giallo	-	blu
Timoftaleina	$1.0 \cdot 10^{-10}$	Incolore	-	blu

Risposta:

Il pH della soluzione essendo determinato da una quantità di specie acida o basica molto maggiore di quella dell'indicatore fissa la concentrazione degli ioni H_3O^+ nella soluzione in cui viene posto l'indicatore e quindi è questa concentrazione che determina la quantità della forma acida e basica dell'indicatore colorimetrico presenti nella soluzione.

Per definire il rapporto tra le quantità in moli della specie acida e basica dell'indicatore per un determinato pH della soluzione in cui esso viene posto si applica la formula:

$$pH = pK_a(ind) - \log \frac{n_{HInd}}{n_{Ind^-}}$$

Quando il rapporto delle moli è ≥ 10 si osserverà il colore della specie H_{Ind} quando il valore del rapporto delle moli è ≤ 0.1 si vede il colore della specie Ind^- .

Per un certo valore del pH il rapporto delle due specie in cui si può trovare l'indicatore dipende dal valore della sua pK_a .

Essendo infatti: $pK_a(ind) - pH = \log \frac{n_{HInd}}{n_{Ind^-}}$

nel caso specifico si avrà:

a $pH = 9.79$

per il 2,4-dinitrofenolo $3.88 - 9.79 = -5.91$ ciò significa che l'indicatore è più di 10 volte sotto la forma Ind^- e la colorazione sarà gialla. Il verde di bromo cresolo essendo $4.68 - 9.79 = -5.11$ sarà sotto la forma basica e quindi verdemare. Il rosso di clorofenolo, essendo $6 - 9.79 = -3.79$ sarà anche lui sotto forma di Ind^- e quindi la soluzione assumerà la colorazione rossa. Il blu di bromotimolo essendo $7.1 - 9.79 = -2.69$ produrrà una colorazione blu. La timoftaleina essendo $10 - 9.79 = 0.21$ assumerà una leggera colorazione blu perché sarà preponderante la specie H_{Ind} che è incolore.

Quale colore assumono invece nell'aliquota di soluzione a cui è stato aggiunto il PO_4^{3-} ?

a $pH = 12.38$

per il 2,4-dinitrofenolo $3.88 - 12.38 = -8.5$ ciò significa che l'indicatore è praticamente tutto sotto forma di Ind^- e la colorazione sarà gialla. Anche gli altri indicatori si trovano tutti nella forma basica perché hanno tutti pK_a inferiori al valore del pH della soluzione e quindi il valore del logaritmo del rapporto delle moli sarà sempre negativo, indicando un rapporto delle moli frazionario, ovvero in cui prevale il numero di moli della specie al denominatore cioè Ind^- .

Verde di bromo cresolo = $4.68 - 12.38 = -7.7$

Rosso di clorofenolo = $6 - 12.38 = -6.38$

Blu di bromotimolo = $7.1 - 12.38 = -5.28$

Timoftaleina = $10 - 12.38 = -2.38$