

Corso di “Laboratorio di Chimica Generale”

Esperienza 4: pH, sua misura e applicazioni

Una delle più importanti proprietà di una soluzione acquosa è la sua concentrazione di ioni idrogeno. Lo ione H^+ o H_3O^+ ha un grande effetto sulla solubilità di molte specie organiche ed inorganiche, sulla natura dei cationi metallici presenti in soluzione, e sulla velocità di molte reazioni chimiche. E' dunque importante sapere come misurare la concentrazione degli ioni idrogeno e capire il loro effetto sulle proprietà delle soluzioni.

Per convenienza la concentrazione dello ione H^+ è spesso espressa come pH della soluzione piuttosto che come molarità. Il pH di una soluzione è definito dalla seguente equazione:

$$pH = -\log[H^+] \quad (1)$$

dove il logaritmo è espresso in base 10. Se $[H^+]$ è 1×10^{-4} moli per litro, il pH della soluzione sarà 4. Se $[H^+]$ è 5×10^{-2} M, il pH è 1.3.

Anche le soluzioni basiche possono essere espresse in termini di pH. In soluzione acquosa vale l'equilibrio:

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (2)$$

In acqua distillata $[H^+] = [OH^-]$, per cui dall'equazione (2) $[H^+]$ deve essere 1×10^{-7} M. Perciò il pH dell'acqua distillata è 7. Le soluzioni in cui $[H^+] > [OH^-]$ vengono dette acide e avranno $pH < 7$; se $[H^+] < [OH^-]$ la soluzione è basica e il pH sarà > 7 . Una soluzione a pH 10 avrà $[H^+]$ di 1×10^{-10} M e $[OH^-]$ di 1×10^{-4} M.

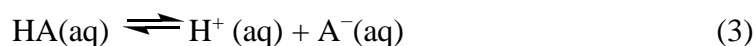
Il pH di una soluzione può essere misurato sperimentalmente in tre modi. In un caso si può usare un reagente chiamato indicatore che è sensibile al pH. Queste sostanze sono colorate e cambiano colore in un intervallo di pH (circa due unità di pH) e possono, se scelte opportunamente, essere usate per determinare grossolanamente il pH di una soluzione. Uno degli indicatori più utilizzati è la fenolftaleina che in soluzione passa da incolore a rosa quando il pH passa da 8 a 10. Un indicatore è utile per determinare il pH di una soluzione solo nella regione di pH in cui il suo colore cambia. Esistono indicatori per la misura di pH in tutti i principali range di acidità e basicità. Dal confronto del colore di un indicatore in una soluzione pH noto con il colore dello stesso indicatore di una soluzione a pH incognito, è possibile determinare il pH della soluzione incognita con una incertezza fino a 0.3 unità di pH.

Il pH di una soluzione può essere anche determinato tramite uno strumento chiamato pHmetro. In questo dispositivo un elettrodo sensibile a $[H^+]$ è immersa in una soluzione. Il potenziale tra i due elettrodi è in relazione con il pH della soluzione. Il pHmetro è costruito in maniera tale da avere una scala che fornisce direttamente il valore del pH della soluzione. Un pHmetro misura il pH in maniera più precisa di un indicatore e per questo viene usato quando è necessaria una determinazione più accurata.

Infine si può misurare il pH tramite la cartina tornasole; una speciale carta imbevuta di una serie di sostanze che cambia colore a seconda dell'acidità o della basicità della soluzione in cui è immersa.

Alcuni acidi e basi in acqua vengono ionizzati, e sono chiamati forti perchè in soluzione sufficientemente diluite la loro ionizzazione è pressochè completa. Altri acidi e basi, a causa della loro ionizzazione non completa (spesso solo 1% in soluzioni 0.1M), sono chiamati deboli. L'acido cloridrico HCl e il sodio idrossido NaOH sono tipici esempi di acido forte e base forte. L'acido acetico CH₃COOH e l'ammoniaca NH₃ sono tipici esempi di acido debole e base debole.

Un acido debole si ionizza secondo l'equilibrio:



All'equilibrio,

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (4)$$

K_a è una costante caratteristica dell'acido HA; nelle soluzioni contenenti HA il prodotto delle concentrazioni nell'equazione (4) rimane costante all'equilibrio indipendentemente dal modo in cui la soluzione è stata preparata. Una relazione simile può essere scritta nel caso di una base debole.

Il valore della K_a per un acido debole può essere trovato sperimentalmente in vari modi. Una procedura molto semplice prevede pochi calcoli, è accurata e non richiede la conoscenza della molarità dell'acido. Un campione di acido debole HA viene disciolto in acqua. La soluzione viene divisa in due parti uguali. Una parte della soluzione viene titolata fino al punto di viraggio della fenolftaleina con NaOH e l'acido viene convertito in A⁻ secondo la reazione:

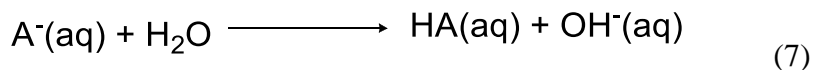


Il numero di moli di A⁻ prodotte è uguale al numero di moli di HA nel secondo campione. Le due soluzioni vengono mischiate e viene determinato il pH della soluzione ottenuta. In questa soluzione è chiaro che [HA] è uguale a [A⁻], così che secondo l'equazione (4),

$$[\text{H}^+] = K_a \quad (6)$$

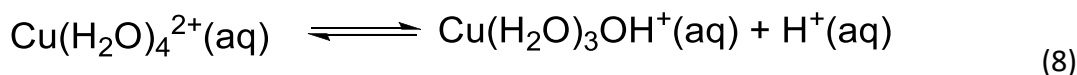
Usando questo metodo la [H⁺] ottenuta dalla misura del pH è uguale al valore della costante di ionizzazione dell'acido.

I sali che si ottengono dalla reazione di acidi e basi forti come NaCl, KBr, o NaNO₃ si ionizzano completamente ma non reagiscono con l'acqua quando sono in soluzione. Formano invece soluzioni neutre a pH di circa 7. Quando i sali di acidi o basi deboli vengono scolti in acqua i loro ioni tendono a reagire producendo molecole di acido o base debole coniugata e liberando ioni OH⁻ o H⁺ in soluzione. Se HA è un acido debole, lo ione A⁻ prodotto quando NaA viene sciolto in acqua reagire in qualche misura con l'acqua, secondo l'equazione:



Le soluzioni di sodio acetato, CH_3COONa , sale che si forma dalla reazione di sodio idrossido con acido acetico, saranno debolmente basiche perchè la reazione di CH_3COO^- con l'acqua produrrà CH_3COOH e OH^- . Al contrario le soluzioni di ammonio cloruro NH_4Cl saranno debolmente acide perchè la reazione di $[NH_4]^+$ con l'acqua produrrà ioni H_3O^+ .

I sali della maggior parte degli ioni metallici di transizione sono acidi. Una soluzione di $CuSO_4$ o $FeCl_3$ ha normalmente $pH = 5$ o inferiore. I sali risultano completamente ionizzati in soluzione. L'acidità deriva dal fatto che il catione è idratato ($Cu(H_2O)_4^{2+}$ o $Fe(H_2O)_6^{3+}$). L'elevata carica positiva sul catione metallico attrae elettroni dai legami $O-H$ in acqua indebolendoli e provoca la formazione di ioni H^+ in soluzione; le soluzioni di $CuSO_4$ reagiscono in acqua secondo la reazione:



Alcune soluzioni, chiamate tamponi, sono resistenti alle variazioni di pH causate dalle aggiunte di un acido o di una base. Queste soluzioni contengono quasi sempre sia il sale di un acido o di una base deboli sia l'acido o la base corrispondente. La soluzione utilizzata nella procedura sopra descritta per il calcolo della K_a di un acido debole è un esempio di soluzione tampone. La soluzione contiene uguali quantità di un acido debole HA e dell'anione A^- proveniente dal suo sale. Se a questa soluzione vengono aggiunte piccole quantità di acido forte, gli ioni H^+ tendono a reagire con gli ioni A^- presenti mantenendo così la $[H^+]$ circa uguale a prima dell'aggiunta. Similmente se vengono aggiunte piccole quantità di una base forte questa reagirà con l'acido HA producendo ioni A^- e acqua ma la $[OH^-]$ non subirà cambiamenti apprezzabili. Se le stese quantità di acido o base fossero aggiunte all'acqua il pH cambierebbe facilmente di alcune unità.

In questa esperienza misurerete inizialmente il pH di una soluzione incognita usando degli indicatori acido-base. Userete poi un pH metro per calcolare il pH di alcune soluzioni. Infine misurerete la costante di dissociazione di un acido debole utilizzando il metodo descritto nella discussione. Durante questo passaggio preparerete una soluzione tampone le cui proprietà verranno investigate.

PARTE SPERIMENTALE

A) Determinazione del pH di una soluzione usando gli indicatori acido-base. Utilizzare la soluzione a pH incognito fornita. Mettere circa 1 mL di soluzione in una provetta e aggiungere una o due gocce di uno degli indicatori in Tabella 1. Prendere nota del colore della soluzione. Ripetere il test con ognuno degli indicatori indicati in Tabella. Dalle informazioni indicate nella Tabella stimare grossolanamente il valore di pH della soluzione.

Tabella 1

Indicatore	Range di pH	Cambiamento di colore
Metil Violetto	0-2	da giallo a viola
Blu Timolo	1-3	da rosso a giallo
Giallo Metile	2-4	da rosso a giallo
Rosso Congo	3-5	da viola a rosso
Verde Bromocresolo	3-6	da giallo a blu

Dopo aver stabilito il pH approssimato della vostra soluzione (in un intervallo di una unità) fatevi dare una soluzione con un pH uguale a quello della vostra soluzione incognita. Soluzioni con valori di pH da 0 a 6 sono state preparate per questo scopo. Testate un mL della soluzione a pH noto con gli indicatori (l'indicatore) che più vi hanno informazioni per determinare il pH della vostra soluzione incognita.

B) Misura del pH di alcune soluzioni. In questa parte della esperienza utilizzerete la cartina tornasole o il pHmetro.

Usando un campione di 25 mL in un beaker da 150 mL misurate il pH delle soluzioni 0.1M delle seguenti sostanze:



Per ogni soluzione scrivete la reazione ionica che giustifica il valore di pH determinato sperimentalmente.

C) Determinazione della costante di dissociazione di un acido debole (esperienza da fare in 4). Vi verrà consegnato un campione di un acido incognito (25mL) e una buretta. Misurate 100mL di acqua distillata in un becker e versateli in una beuta da 250 mL pulita. Sciogliete il vostro campione di acido in acqua.

Versate metà della soluzione in un'altra beuta da 250mL Usate il livello delle soluzioni nelle due beute per stabilire quando il volume delle sue soluzioni è uguale. Titolate l'acido in una delle due beute fino al punto finale della fenolftaleina usando NaOH 0.2 M. Aggiungere il sodio idrossido alla soluzione agitando dopo ogni aggiunta con una bacchetta di vetro. Quando siete vicini al punto finale aggiungete la soluzione di sodio idrossido fino a che la soluzione dell'acido non assume un colore rosa permanente. Mischiate la soluzione neutralizzata con la soluzione dell'acido della seconda beuta e determinate il pH della soluzione risultante con la cartina tornasole. Dai valori osservati di pH calcolate la K_a dell'acido incognito.

D) Proprietà di un tampone. La soluzione che avete preparato nella parte C dell'esperienza è un tampone che contiene un acido debole HA e la sua base coniugata A^- in uguale concentrazione. Questa soluzione è più resistente ai cambiamenti di pH rispetto ad una semplice soluzione acquosa perchè l'acido presente HA può reagire con gli ioni OH^- che vengono aggiunti sottoforma di base, e l'anione A^- può reagire con gli ioni H^+ che vengono aggiunti sottoforma di acido.

A 25mL della soluzione tampone che avete ottenuto aggiungete 5 gocce di HCl 0.1 M e agitate la soluzione con una bacchetta di vetro. Misurate il pH della soluzione risultante. Misurate il pH dell'acqua distillata del laboratorio. A 25mL di acqua distillata aggiungete 5 gocce di HCl 0.1M. Dopo aver agitato la soluzione misurate il pH.

Ad altri 25 mL di soluzione tampone aggiungete 5 gocce di NaOH 0.1M. Agitate la soluzione e misurate il pH. Poi aggiungete 5 gocce di NaOH 0.1M a 26 mL di acqua distillata e misurate il pH.

Scrivete la reazione che mostra perchè la soluzione tampone resiste ai cambiamenti di pH quando vengono aggiunti ioni H^+ . Scrivete una seconda equazione che mostra come la soluzione tampone resiste ai cambiamenti di pH quando vengono aggiunti ioni OH^- . Scrivete la reazione che spieghi il pH osservato quando HCl 0.1M viene aggiunto ad una soluzione acquosa.

OSSERVAZIONI, CALCOLI, SPIEGAZIONI

A) Determinazione del pH di una soluzione usando gli indicatori acido-base.

Indicatore	Colore con la soluzione incognita
------------	-----------------------------------

Metil violetto	
----------------	--

Blue Timolo	
-------------	--

Giallo Metile	
---------------	--

Rosso Congo	
-------------	--

Verde Bromocresolo	
--------------------	--

pH approssimato della soluzione incognita

pH della soluzione nota

pH della soluzione incognita (± 0.3)

Numero del campione

B) Misura del pH di alcune soluzioni.

Scrivete il pH delle soluzioni 0.1M testate

NaCl	CH ₃ COOH	Na ₂ CO ₃
HCl	NH ₃	NH ₄ Cl

Scrivete l'equazione che spiega il valore di pH osservato per ciascuna soluzione.

NaCl	CH ₃ COOH	Na ₂ CO ₃
HCl	NH ₃	NH ₄ Cl

C) Determinazione della costante di dissociazione di un acido debole.

pH della soluzione acida neutralizzata a metà

[H⁺] nella soluzione neutralizzata a metà

K_a della soluzione incognita di acido

D) Proprietà di un tampone

Tampone	Tampone + 5 gocce di HCl 0.1M	Tampone + 5 gocce di NaOH 0.1M
pH		

Acqua	Acqua + gocce di HCl 0.1M	Acqua + 5 gocce di NaOH 0.1M
pH		

Reazione del tampone con H⁺

Reazione del tampone con OH⁻

Reazione di HCl in acqua.