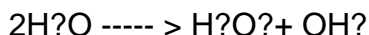


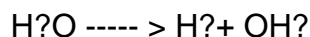
## LEZIONE 2 PH ACIDI E BASI DEBOLI

### PH DEGLI ACIDI E DELLE BASI DEBOLI

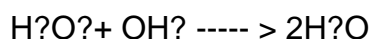
Abbiamo già visto che l'acqua si dissocia in piccole quantità di  $H^+O^-$  e  $OH^-$  secondo la reazione



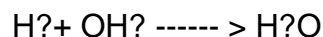
O più semplicemente



e che i prodotti riformano l'  $H_2O$



oppure



abbiamo visto anche che quando le velocità di dissociazione e di associazione sono uguali allora si può scrivere

$$K_{eq} = \frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]}$$

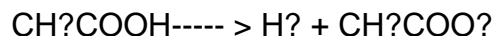
E poiché  $[H_2O] = k$  allora si può inglobare in  $K_{eq}$

per cui

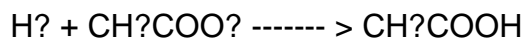
$$K_{eq} \times k = [H^+] \times [OH^-] \text{ cioè}$$

$$K_w = [H^+] \times [OH^-]$$

Esistono acidi e basi che si comportano come l'acqua nel senso che come questa si dissociano poco in soluzione. Per esempio l'acido acetico  $CH_3COOH$  si dissocia



ed ovviamente le specie  $H^+$  e  $CH_3COO^-$  si riassociano per riformare  $CH_3COOH$



Anche in questo caso quando le due velocità di dissociazione ed associazione diventano uguali allora il rapporto

$$\frac{[H^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_{eq}$$

Per l'acido acetico la  $K_{eq}$  è stata calcolata ed è  $K_{eq} = 1,8 \times 10^{-5}$ . Pertanto, noto  $K_{eq}$ , si può

calcolare il PH osservando che nella reazione si formano quantità uguali di H<sup>+</sup> e CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> quindi

$$[H^+] = [CH_3COO^-]$$

$$\text{Perciò } K_{eq} = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

Se conosciamo la concentrazione dell'acido Ca e la costante di dissociazione K<sub>eq</sub> possiamo calcolare il PH dell'acido debole poiché

$$[CH_3COOH] \times K_{eq} = [H^+]^2$$

$$[H^+] = \text{radice quadrata di } [CH_3COOH] \times K_{eq}$$

Facciamo un esempio: Sia Ca = 0,01M e K<sub>eq</sub> = 1,8 x 10<sup>-5</sup> allora poiché [H<sup>+</sup>] =

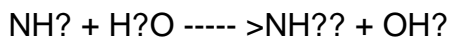
$$[H^+] = \text{radice quadrata } 0,01 \times 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 4,25 \times 10^{-4} \text{ moli/l}$$

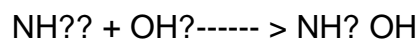
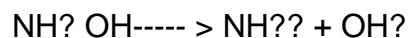
$$PH = -\log 4,25 \times 10^{-4} = 4 - \log 4,25 = 4 - 0,62 = 3,38$$

Facciamo un altro esempio.

Consideriamo l'ammoniaca: quando questa viene sciolta in acqua reagisce formando la base debole



Gli ioni che si formano, cioè lo ione ammonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e l'OH<sup>-</sup> si riassociano per riformare NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. In realtà NH<sub>3</sub> ed H<sub>2</sub>O si comportano come se fosse NH<sub>3</sub> OH (infatti NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> → NH<sub>3</sub> OH) quindi possiamo riscrivere le reazioni nel seguente modo:



Si ha quindi un equilibrio con una costante e si chiama K<sub>b</sub> perché è riferito ad una base. Ricordiamo inoltre che K<sub>w</sub> = K<sub>a</sub> x K<sub>b</sub> per cui K<sub>b</sub> = K<sub>w</sub>/K<sub>a</sub> che significa che se conosciamo la K<sub>b</sub> per una base, il suo K<sub>a</sub> è ottenibile da K<sub>w</sub>/K<sub>b</sub>.

Ovviamente

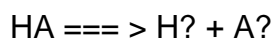
$$pK_b = -\log K_b \text{ e } PK_a = -\log K_a$$

per cui

$$pK_w = pK_a + pK_b$$

A questo punto **ci chiediamo come sia possibile calcolare di quanto si dissocia un acido debole HA la cui concentrazione sia Ca**. Il grado di dissociazione di un acido è la frazione di moli che si sono dissociate rispetto a quelle iniziali e si indica con  $\alpha$ .

Dalla reazione di dissociazione sappiamo che



$$K_{eq} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Il grado di dissociazione è:

$$\alpha = \frac{\text{moli che si sono dissociate}}{\text{moli iniziali}}$$

Se le moli iniziali sono  $n_0$  e  $n$  sono le moli che rimangono indissociate all'equilibrio, allora

Moli dissociate = Moli iniziali – moli rimaste

Quindi

$$\alpha = \frac{n_0 - n}{n_0} = 1 - \frac{n}{n_0}$$

Se consideriamo le moli in un certo volume  $V$

Allora

$$\alpha = 1 - \left( \frac{n/V}{n_0/V} \right) = 1 - \frac{[HA]}{C_a}$$

$$[HA] = C_a \times (1 - \alpha)$$

Ricordando quindi che  $[H^+] = [A^-]$  allora  $[H^+] = [A^-] = C_a \alpha$

Pertanto

$$K_{eq} = K_a = \frac{(C_a \alpha)^2}{C_a (1 - \alpha)}$$

Per calcolare  $\alpha$

$$K_a \times C_a (1 - \alpha) = C_a^2 \alpha^2$$

dividendo ambedue i membri per  $C_a$  si ottiene  $K_a - \alpha K_a = C_a \alpha^2$  da cui si ottiene :

$$x^2 Ca + xKa - Ka = 0$$

che ci permette di calcolare il grado di dissociazione  $x$  di un acido debole conoscendo la  $Ka$  e la sua concentrazione iniziale  $Ca$ .

Pertanto, nota la Concentrazione iniziale dell'acido  $Ca$  e la costante di dissociazione  $Ka$  è agevole calcolare il grado di dissociazione  $x$  risolvendo l'equazione quadratica con la nota formula dove consideriamo solo il numero positivo

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad x = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 - 4CaKa}}{2Ca}$$

Facciamo adesso qualche esercizio:

**calcoliamo il grado di dissociazione  $x$  per l'acido HA la cui  $Ka = 0,44$  e la  $Ca = 0,50$  e le concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio.**

### **soluzione**

sappiamo che 
$$x = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 - 4CaKa}}{2Ca}$$

quindi 
$$x = \frac{-0,44 + \sqrt{(0,44)^2 + 4 \times 0,5 \times 0,44}}{2 \times 0,5} = 0,596$$

quindi se  $x = 0,596$  allora HA è dissociato del 59,6 %

Le concentrazioni delle specie quando si ha l'equilibrio

$$[H^+] = [A^-] = Ca \times x = 0,5 \times 0,596 = 0,30 \text{ moli/litro}$$

$$[HA] = Ca(1 - x) = 0,5 (1 - 0,596) = 0,20 \text{ moli /litro}$$

- **calcolare il PH ed il POH di una soluzione di acido acetico [CH<sub>3</sub>COOH] la cui concentrazione è  $7,0 \times 10^{-4}$  M. Calcolare anche la concentrazione di [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] (ione acetato) .  $Ka = 1,8 \times 10^{-5}$ .**

Soluzione

$$[H^+] = 7,0 \times 10^{-4} = 4 - \text{colog } 7 = 11,22 \times 10^{-4} = 1,12 \times 10^{-3}$$

$$PH = -\log 1,2 \times 10^{-6} = 6 - \log 1,2 = 6 - 0,04 = 5,96$$

$$POH = 14 - 5,96 = 8,04$$

1. Calcolare la concentrazione dell'acido acetico 0,01 M se il PH della soluzione è 3,38.

Soluzione

$$PH = 3,38 \quad [H^+] =$$

$$[H^+] = \text{colog } 0,62 \times 10^{-4} \quad ??$$

$$10^{-4} = 4,25 \times 10^{-5} \quad \text{quindi}$$

$$[H^+] = \quad [H^+]^2 = K_a \times C_a \quad C_a = [H^+]^2 / K_a \quad C_a = (4,25 \times 10^{-5})^2 / 1,8 \times 10^{-4} = 0,01$$

- Calcolare la  $K_a$  dell'acido acetico sapendo che il  $pH = 3,38$

$$PH = 3,38 \quad [H^+] = 10^{-3,38} \quad [H^+] = \text{colog } 0,62 \times 10^{-4} = 4,25 \times 10^{-5} \quad K_a = [H^+]^2 / C_a$$

$$K_a = (4,25 \times 10^{-5})^2 / 0,01 = 18,06 \times 10^{-10} / 10^{-2} = 1,8 \times 10^{-8}$$

- Calcolare  $K_a$  di una soluzione 0,1 M di un acido HA debole sapendo che il  $pH = 4,5$

soluzione

$$PH = 4,5 \quad \text{quindi } [H^+] = 10^{-4,5} \quad [H^+] = \text{colog } 0,5 \times 10^{-1} \quad [H^+] = 3,16 \times 10^{-5} \quad \text{pertanto}$$

$$K_a = (3,16 \times 10^{-5})^2 / 0,1 = 0,999 \times 10^{-9}$$

- Calcolare il PH di una soluzione in cui si mescolano 50 ml di HCl 0,2M e 50 ml di un acido debole HA 0,2 M  $K_a = 1,8 \times 10^{-8}$

Soluzione

vi sono  $50 \times 0,2 = 10$  millimoli in 100 ml finali quindi la  $[H^+]$  proveniente dall'acido forte è  $100:10=1000:X$

$X = 10000/100 = 100$  millimoli/litro cioè  $X = 0,1$  moli /litro.

L'acido debole è anch'esso disciolto in 100 ml e si hanno anche in questo caso 10 mmoli e 0,1 moli/litro tuttavia nella soluzione l'  $H^+$  proveniente a questo acido è

$[H^+] = \sqrt{K_a \times C_a} = \sqrt{1,8 \times 10^{-3}} = 1,34 \times 10^{-2}$  moli /l

L'  $[H^+]$  totale =  $0,1 + 0,00134 = 0,100134$  moli/l  $PH = -\log 10^{-1}$  . cioè  $PH = 1$  e come si vede in confronto all'acido forte la  $[H^+]$  proveniente dall'acido debole è del tutto ininfluenza in quanto  $PH$  dell'acido forte da solo sarebbe sempre 1.

- **Un acido debole HA 0,001 M si dissocia del 4,2 % . Calcolare il PH e  $K_a$**

### Soluzione

Sappiamo che da 1 molecola di acido si dissociano 0,42 ioni  $H^+$  secondo la reazione

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

Quindi da 0,001 moli se ne dissocieranno 0,00042

Pertanto  $[H^+] = 0,00042$  moli /l

$PH = -\log 4,2 \times 10^{-5} = 5 - \log 4,2 = 5 - 0,623$   $PH = 5 - 0,623 = 4,38$

Per calcolare  $K_a$

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

$[H^+] = 0,00042$   $[A^-] = [H^+]$  e  $[HA] = 0,001 - 0,00042$  perciò

$K_a = \frac{(4,2 \times 10^{-5})^2}{9,58 \times 10^{-5}} = 17,64 \times 10^{-6} / 9,58 \times 10^{-5}$

$K_a = 1,8 \times 10^{-3}$

- **Quando si fanno gorgogliare 0,1 moli di ammoniaca ( $NH_3$ ) in un litro di  $H_2O$  e si effettua l'analisi di  $OH^-$  nella soluzione si osserva una concentrazione  $[OH^-] = 1,33 \times 10^{-3}$  moli**
- **a) calcolare il PH della soluzione**

- **b) calcolare il PH della stessa soluzione a cui vengono aggiunte 0,1 moli di NaOH supponendo che il volume rimanga sempre 1 litro**
- **c) la Kb per la dissociazione dell'ammoniaca**
- **d) dire se l' NaOH aggiunto influenza la dissociazione dell'ammoniaca in soluzione.**

- **Soluzione:**

- **a** La reazione che si ha facendo gorgogliare  $\text{NH}_3$  in acqua è:  $\text{NH}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- Possiamo calcolare il PH dalla relazione  $\text{PH} + \text{POH} = 14$
- $\text{NH}_4\text{OH}$  è una Base debole per cui conoscendo  $[\text{OH}^-] = 1,33 \times 10^{-3}$  moli /litro calcoliamo il POH
- **$\text{POH} = -\log 1,33 \times 10^{-3} = 3 - \log 1,33 = 3 - 0,12 = 2,87$**
- **$\text{PH} = 14 - 2,87 = 11,13$**
- **b** - L'aggiunta di 0,1 moli di Na OH 0,1 M comporta che la quantità di  $\text{OH}^-$  proveniente da questa è notevolmente superiore a quella esistente che è  $1,33 \times 10^{-3}$  moli cioè 0,0013 moli per cui questa quantità è trascurabile rispetto a  $10^{-1}$  moli provenienti dall'NaOH . Infatti se sommiamo le due quantità 0,1 + 0,0013 si ottiene 0,100133 cioè praticamente 0,1. Il POH sarà allora
- $\text{POH} = 10^{-1} = 1$  pertanto il  **$\text{PH} = 14 - 1 = 13$**
- **c** Sappiamo che nella dissociazione si formano 0,00133 moli/l di  $\text{OH}^-$  e che

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Sappiamo inoltre che inizialmente vi sono 0,1 moli/l di  $\text{NH}_4\text{OH}$  e dopo la dissociazione rimangono

$$0,1 \text{ moli} - 0,00133 = 0,0987 \text{ moli } \text{NH}_4\text{OH}$$

Quindi  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,0987 \text{ moli}$

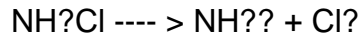
$$K_b = \frac{(0,00133)^2}{0,0987} = 1,79 \times 10^{-6}$$

**d** Per rispondere all'ultima domanda ricordiamo che se aggiungiamo  $\text{OH}^-$ , dovendo  $K_a$  rimanere sempre costante, si favorirà la reazione di riassociazione ,pertanto NaOH reprime la dissociazione favorendo la formazione di  $\text{NH}_4\text{OH}$

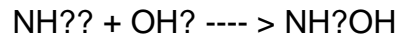
**NOTA: se si aggiunge dall'esterno una specie che partecipa all'equilibrio, si favorisce la reazione verso la parte opposta a quella in cui si effettua l'aggiunta. Per esempio nella reazione sopra indicata**

$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{OH}^-$

se si aggiungesse alla soluzione una certa quantità di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , si aggiungerebbe la specie  $\text{NH}_4^+$  in quanto



e si favorirebbe la reazione



cioè la reazione in direzione opposta a quella in cui aumenta la specie per effetto dell'aggiunta

- **Calcolare il PH di 1 litro di una soluzione 0,01 M di HCl quando viene aggiunto  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,02M.  $K_a$  per l'acido acetico è  $1,8 \times 10^{-5}$**
- **Soluzione**
- $\text{CH}_3\text{COONa}$  in soluzione si scioglie formando  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  che si trova subito a contatto con  $\text{H}^+$  proveniente dall' $\text{HCl}$  e pertanto forma  $\text{CH}_3\text{COOH}$  che è un acido debole.
- $K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
- Ovviamente essendovi 0,02 moli di  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e 0,01 moli di  $\text{H}^+$  rimangono  $0,02 - 0,01 = 0,01$  moli di  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- Sappiamo che  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$      $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,02$  moli/l     $[\text{H}^+]$  proveniente da  $\text{HCl} = 0,01$  moli/l
- 
- Pertanto nota la
  - $K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

$$1,8 \times 10^{-5} = 0,01 \times [\text{H}^+] / 0,01$$

$$[\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\text{PH} = 5 - \log 1,8 = 4,74$$

**-Per un acido debole HA la costante di equilibrio è  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  : qual è il suo  $K_b$ ?**

**soluzione**

sappiamo che

$$K_a \times K_b = K_w$$

$$1,8 \times 10^{-5} \times K_b = 10^{-14}$$

$$K_b = 10^{-14} / 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\mathbf{K_b = 5,5 \times 10^{-10}}$$



**Calcolare il PH dell'acido 0,1 M il cui PKa = 4,19 .**

**soluzione**

sappiamo che per un acido debole con concentrazione Ca e noto il Ka si ha :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

questa espressione può essere anche riscritta

$$\log[H^+] = \log \sqrt{K_a \times C_a} = \log (K_a \times C_a)^{1/2} \quad \text{cioè} \quad \log[H^+] = 1/2 \log K_a + 1/2 \log C_a$$

-  $\log[H^+] = -1/2 \log K_a - 1/2 \log C_a$  e ricordando che - log si indica con P

PH = 1/2 PKa + 1/2 PCa pertanto dai dati PKa=4,19 e Ca=0,1 M quindi PCa = -log 0,1 = 1

$$\text{perciò} \quad \text{PH} = 1/2 \times (4,19 + 1) \quad \text{PH} = 0,5 (4,19 + 1) \quad \text{PH} = 2,095 + 0,5 = 2,595$$

**Esiste anche un metodo più generale per calcolare il PH degli acidi deboli utilizzabile nel caso in cui siano molto diluiti. Il metodo è abbastanza semplice, infatti, basta considerare 2 soli fattori:**

- 1. nella soluzione le cariche degli anioni (cariche negative) devono essere uguali a quelle dei cationi (CONDIZIONE DI ELETTRONEUTRALITA')**
- 2. La concentrazione dell'acido Ca deve comprendere tutte le forme di acido esistenti nella soluzione**

per esempio per l'acido HA generico con concentrazione Ca

**la condizione di elettroneutralità** significa che

gli ioni positivi devono essere uguali a quelli negativi perciò sapendo che

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \text{la condizione di elettroneutralità}$$

sarà  $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$  perché nella soluzione oltre che lo ione negativo A<sup>-</sup> è presente anche OH<sup>-</sup> proveniente dall'acqua

per la seconda condizione, la Ca dell'acido è  $Ca = [HA] + [A^-]$  cioè l'acido sotto tutte le sue forme sia indissociata che dissociata pertanto

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \text{da cui si ha} \quad [A^-] = [H^+] - [OH^-]$$

$$Ca = [HA] + [A^-] \quad Ca = [HA] + [H^+] - [OH^-] \quad [HA] = Ca - [A^-] \quad \text{cioè} \quad [HA] = Ca - [H^+] + [OH^-]$$

sostituendo nell'espressione dell'equilibrio

$$Ka = [H^+] \times [A^-] / [HA] \quad Ka = [H^+] \times ([H^+] - [OH^-]) / Ca - [H^+] + [OH^-]$$

$$\text{sapendo che } [OH^-] = Kw / [H^+]$$

$$Ka = [H^+] \times ([H^+] - Kw / [H^+]) / Ca - [H^+] + Kw / [H^+] \quad \text{cioè}$$

$$[H^+]^3 - [H^+]Kw / [H^+] )Ca - [H^+]^2 + Kw = Ka$$

$$[H^+]^3 - [H^+]^2Ka - [H^+] (Kw + KaCa) - KwKa = 0$$

che è la formula esatta da cui calcolare  $[H^+]$  e quindi il PH di un acido debole monoprotico (con un solo protone).

Solitamente, però, è possibile fare delle approssimazioni che portano poi alle formule semplificate che abbiamo conosciuto e cioè

$$[H^+] = \sqrt{Ka Ca}$$

oppure per soluzioni diluite

$$[H^+] = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaCa}}{2}$$

ed in caso di una soluzione di acido con diluizione vicino alla neutralità (dell'ordine di  $10^{-7}$ ) si può utilizzare

$$[H^+] = \sqrt{Ka Ca + Kw} \quad \text{cioè} \quad [H^+] = (KaCa + Kw)^{1/2}$$

