

Equilibri ionici in soluzione



Misura sperimentale del K_W

Conducibilità dell'acqua a $T=18^\circ\text{C}$ $\chi = 3.84 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

Sono noti $\lambda_o^+ = 315 \Omega^{-1}\text{cm}^2$; $\lambda_o^- = 174 \Omega^{-1}\text{cm}^2$; $\Lambda^\circ = 489 \Omega^{-1}\text{cm}^2$

Si consideri l'elettrolita H_2O nel solvente acqua



In acqua gli ioni H^+ , come tutti gli ioni, sono solvatati ma in particolare in acqua il protone reagisce con una molecola e da luogo allo ione "idronio" H_3O^+

Per soluzioni molto diluite tutti gli elettroliti sono elettroliti forti e quindi $\Lambda = \Lambda^\circ$

$$\Lambda^\circ = \frac{\chi \cdot 1000}{N} \quad \longrightarrow \quad N = \frac{3.84 \cdot 10^{-8} \cdot 1000}{489} = 8 \cdot 10^{-8}$$

Essendo l'acqua un elettrolita uno-univalente si ha: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-8}$

$$K_{\text{aq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (8 \cdot 10^{-8})^2 \quad \longrightarrow \quad K_W = 0.64 \cdot 10^{-14}$$

A 25°C il prodotto ionico dell'acqua vale $K_W = 1.0 \cdot 10^{-14}$

Prodotto ionico dell'acqua a diverse temperature



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Temperatura °C	K_w
0	$0.1139 \cdot 10^{-14}$
10	$0.2920 \cdot 10^{-14}$
20	$0.6809 \cdot 10^{-14}$
25	$1.008 \cdot 10^{-14}$
30	$1.469 \cdot 10^{-14}$
40	$2.919 \cdot 10^{-14}$
50	$5.474 \cdot 10^{-14}$
60	$9.614 \cdot 10^{-14}$

L'autoprotolisi dell'acqua $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Che influenza in misura minima la conducibilità delle soluzioni è invece di grande importanza nello studio degli equilibri ionici in soluzione.

Con l'espressione “**Equilibri Ionici in Soluzione**” si intende lo studio di tutti gli equilibri che si instaurano in soluzioni acquose che coinvolgono ioni.

Esempio 1) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

Esempio 2) $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

Esempio 3) $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

L'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua va a sommarsi a quelli dovuti ai soluti, anzi spesso si ha una influenza reciproca tra soluto e solvente.

Acidi e Basi

Nell'acqua distillata la $[H_3O^+] = [OH^-]$ quindi $\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} = 1$

Esistono elettroliti che modificano questo rapporto;

-Gli elettroliti, che aggiunti all'acqua, rendono il rapporto **maggiore di 1 si dicono Acidi**

- Gli elettroliti, che aggiunti all'acqua, rendono il rapporto **minore di 1 si dicono Basi**

Così come gli elettroliti si differenziano in Forti e Deboli così gli Acidi e le Basi sono distinti in forti e deboli.

Si definisce **elettrolita forte** quel soluto che sciolto in acqua **si dissocia completamente in ioni** (Anioni e Cationi)

Il K_{eq} è grandissimo

Si definisce **elettrolita debole** quel soluto che sciolto in acqua **si dissocia parzialmente in ioni** (Anioni e Cationi)

Il K_{eq} è piccolo

Acidi e Basi – definizione 1

Definizione di Arrenius

Si definisce Acido quel soluto che sciolto in acqua fa aumentare la $[H^+]$ della soluzione

Esempi:

- 1) $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$ HCl è l'acido cloridrico
- 2) $HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$ HNO_3 è l'acido nitrico
- 3) $H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ H_2SO_4 è l'acido solforico
- 4) $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ CH_3COOH è l'acido acetico

Si definisce Base quel soluto che sciolto in acqua fa aumentare la $[OH^-]$ della soluzione

Esempi:

- 1) $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$ $NaOH$ è una base
- 2) $Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2 OH^-$ Tutti gli idrossidi sono delle basi
- 3) $NH_{3(g)}$ è una base, fa aumentare la $[OH^-]$ della soluzione pur non contenendo in se il gruppo OH^-



Acidi e Basi – definizione 2

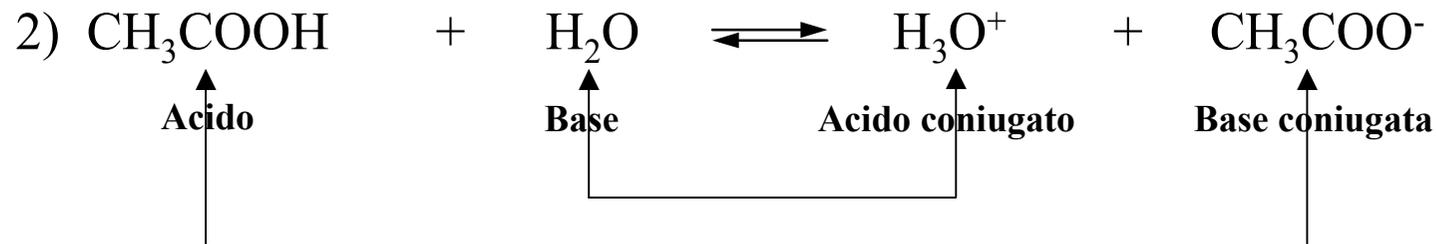
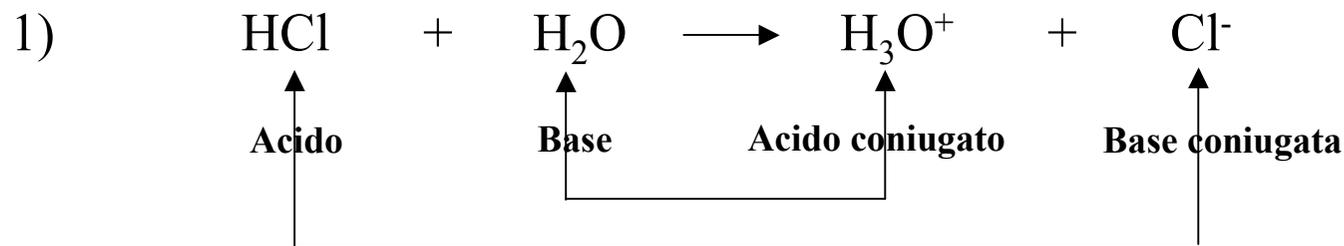
Definizione di Brönsted

La definizione di Brönsted si basa sul trasferimento protonico da una specie chimica ad un'altra infatti si definisce

Acido quel soluto in grado di cedere uno o più protoni ad una **Base** e

Base quel soluto in grado di acquistare uno o più protoni che vengono forniti da un acido

Con Brönsted si introduce il concetto di reazione acido base

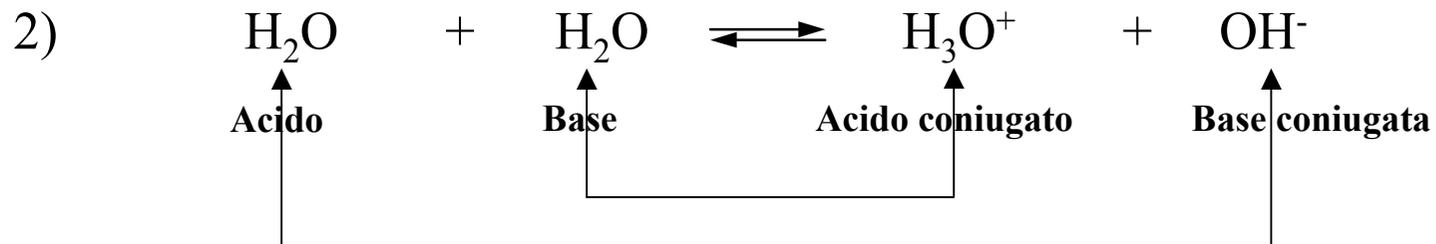
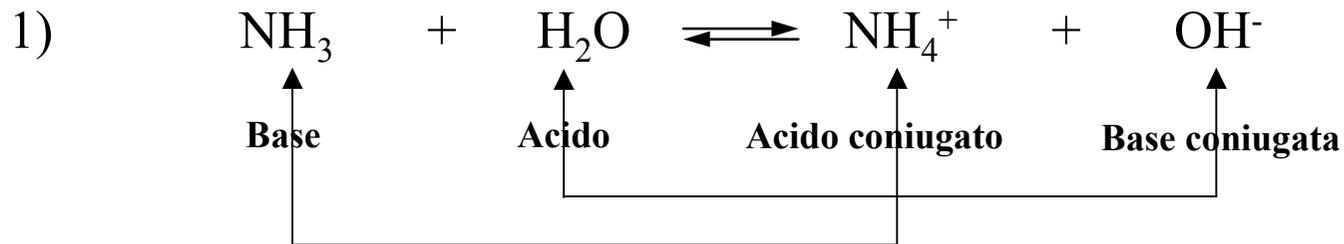


Acidi e Basi – definizione 2

Definizione di Brönsted

Acido quel soluto in grado di cedere uno o più protoni ad una **Base** e

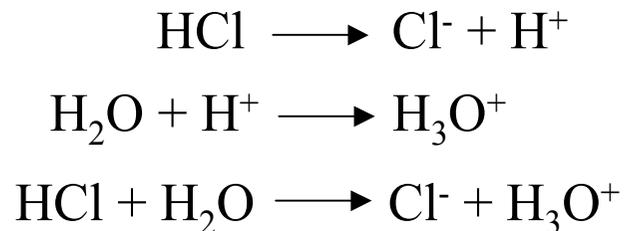
Base quel soluto in grado di acquistare uno o più protoni che vengono forniti da un acido



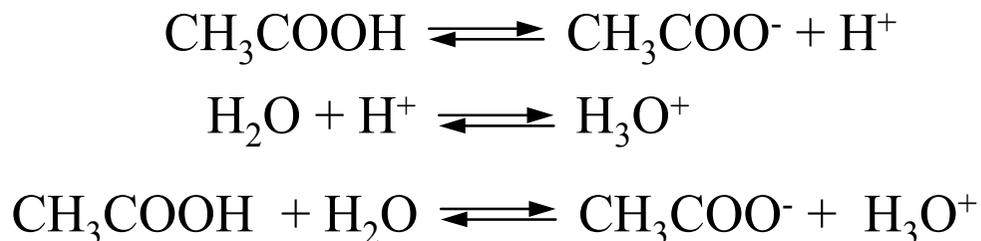
Vediamo altri esempi



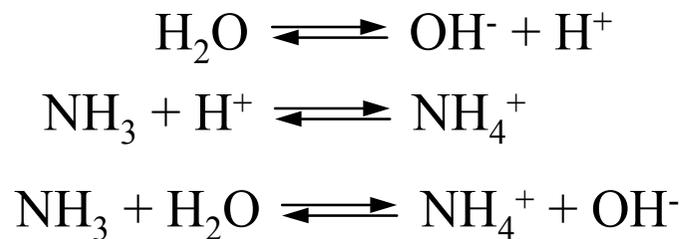
Esempio 1)



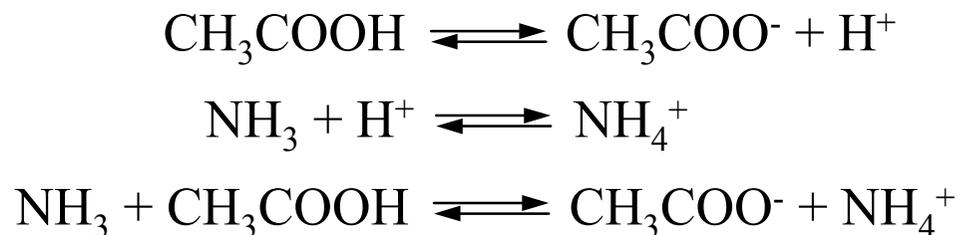
Esempio 2)



Esempio 3)



Esempio 4)



Considerazione 1

Come si può vedere in questi esempi il solvente H_2O partecipa alle reazioni acido – base talvolta comportandosi da base (con gli acidi) e altre volte comportandosi da acido (con le basi)

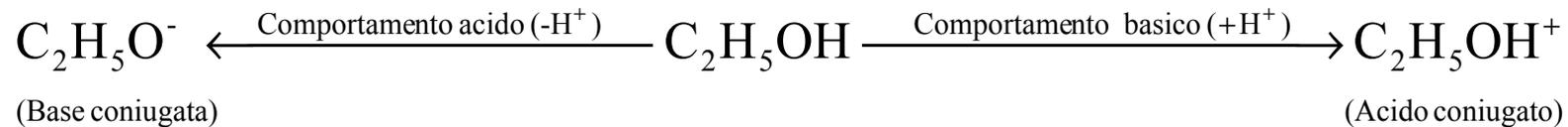
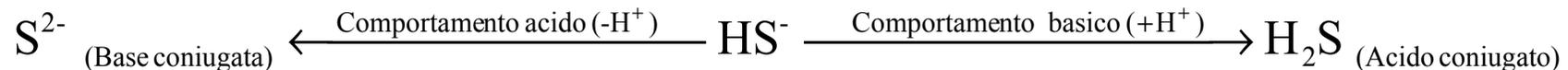
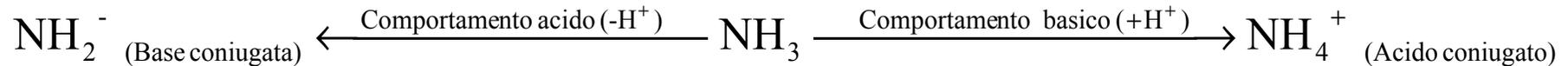
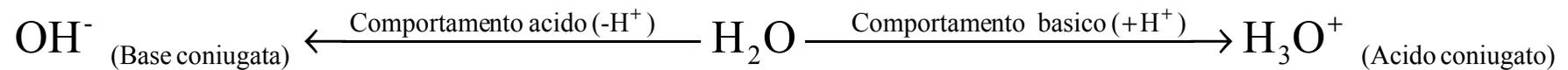
Considerazione 2

Nelle reazioni Acido Base c'è una competizione tra le basi presenti in soluzione a prendersi il protone fornito dall'acido. La specie chimica che si aggiudica questa “gara” sarà la base più forte. Così tra due acidi il più forte è quello che cede più facilmente il protone alla base.

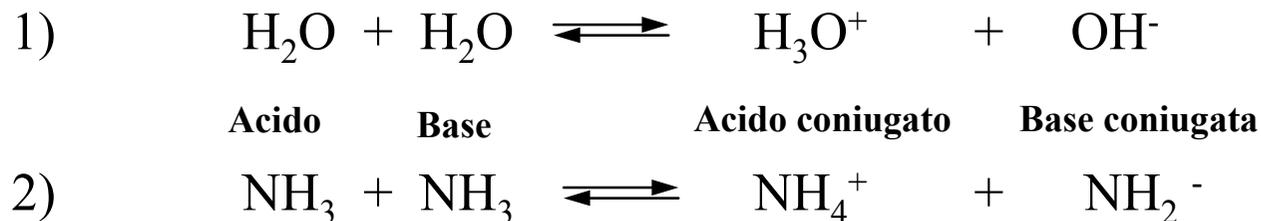
Dalla prima considerazione si definiscono specie **Anfiprotiche o Anfolti** (dette anche Elettroliti Anfoteri) quelle specie chimiche in grado di comportarsi:

da **acido** in presenza di una base più forte rispetto al suo comportamento come base

da **base** in presenza di un acido più forte rispetto al suo comportamento come acido



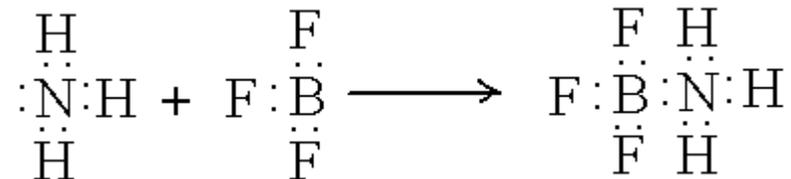
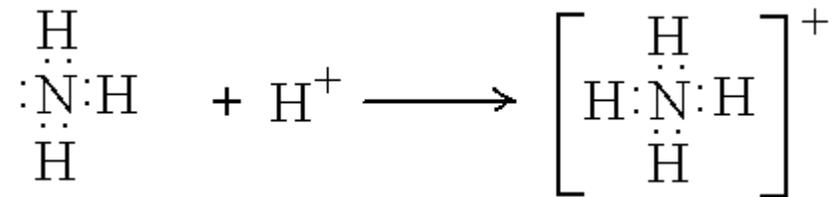
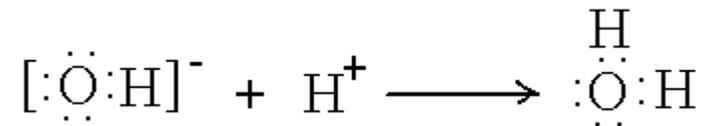
Reazioni di Autoprotolisi



Acidi e Basi – definizione 3

Definizione di Lewis

Si definisce **Base di Lewis** la specie chimica in grado di cedere un “lone pair” ad un’altra specie chimica in grado di accettarlo che chiameremo **Acido di Lewis**

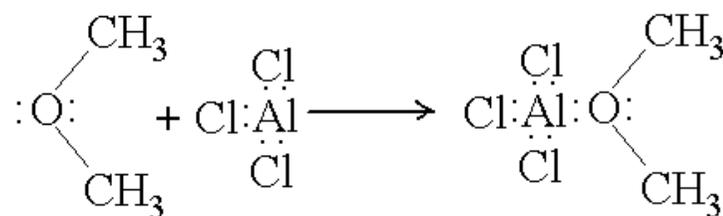
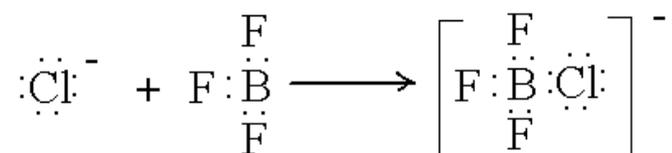
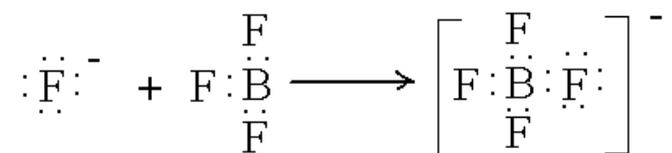


Base

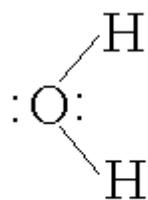
Acido

Complesso di coordinazione
o addotto

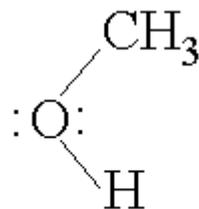
Altri esempi di reazione acido - base di Lewis



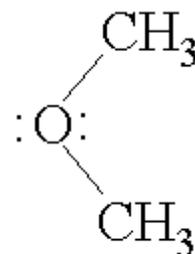
Sono basi di Lewis:



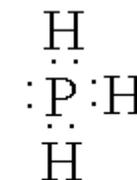
Acqua



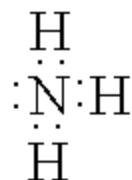
Metanolo



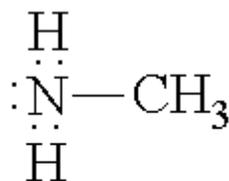
Dimetil etere



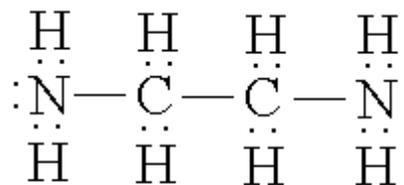
Fosfina



Ammoniaca



Metil ammina



Etilen diammina

TABELLA
Sistemi acido-base coniugati.

	Acido	\rightleftharpoons	Protone	+	Base
	HClO ₄	\rightleftharpoons	H ⁺	+	ClO ₄ ⁻
	HBr	\rightleftharpoons	H ⁺	+	Br ⁻
	H ₂ SO ₄	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HSO ₄ ⁻
	HCl	\rightleftharpoons	H ⁺	+	Cl ⁻
	HNO ₃	\rightleftharpoons	H ⁺	+	NO ₃ ⁻
	H ₃ O ⁺	\rightleftharpoons	H ⁺	+	H ₂ O
	HSO ₄ ⁻	\rightleftharpoons	H ⁺	+	SO ₄ ²⁻
	H ₃ PO ₄	\rightleftharpoons	H ⁺	+	H ₂ PO ₄ ⁻
	HF	\rightleftharpoons	H ⁺	+	F ⁻
	HNO ₂	\rightleftharpoons	H ⁺	+	NO ₂ ⁻
	HCOOH	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HCOO ⁻
	CH ₃ COOH	\rightleftharpoons	H ⁺	+	CH ₃ COO ⁻
	[Al(OH ₂) ₆] ³⁺	\rightleftharpoons	H ⁺	+	[Al(OH ₂) ₅ OH] ²⁺
	H ₂ CO ₃	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HCO ₃ ⁻
	H ₂ S	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HS ⁻
	HClO	\rightleftharpoons	H ⁺	+	ClO ⁻
	H ₂ PO ₄ ⁻	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HPO ₄ ²⁻
	NH ₄ ⁺	\rightleftharpoons	H ⁺	+	NH ₃
	HCN	\rightleftharpoons	H ⁺	+	CN ⁻
	HCO ₃ ⁻	\rightleftharpoons	H ⁺	+	CO ₃ ²⁻
	CH ₃ NH ₃ ⁺	\rightleftharpoons	H ⁺	+	CH ₃ NH ₂
	HPO ₄ ²⁻	\rightleftharpoons	H ⁺	+	PO ₄ ³⁻
	HS ⁻	\rightleftharpoons	H ⁺	+	S ²⁻
	H ₂ O	\rightleftharpoons	H ⁺	+	OH ⁻
	C ₂ H ₅ OH	\rightleftharpoons	H ⁺	+	C ₂ H ₅ O ⁻
	NH ₃	\rightleftharpoons	H ⁺	+	NH ₄ ⁺
	CH ₃ NH ₂	\rightleftharpoons	H ⁺	+	CH ₃ NH ₃ ⁺
	OH ⁻	\rightleftharpoons	H ⁺	+	O ²⁻

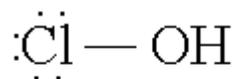
↑
Cresce
la forza
dell'acido

↓
Cresce
la forza
della base

TABELLA
 Costanti di ionizzazione di acidi in soluzione acquosa, a 25 °C.

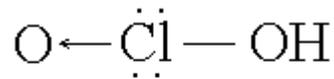
	K_a	pK_a
→ $\text{CCl}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CCl}_3\text{COO}^-$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,70
$\text{HOOC}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HOOC}-\text{COO}^-$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
→ $\text{CHCl}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHCl}_2\text{COO}^-$	$5 \cdot 10^{-2}$	1,30
$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,77
$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	1,90
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
→ $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	2,87
$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6,75 \cdot 10^{-4}$	3,17
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
$\text{HOOC}-\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + ^-\text{OOC}-\text{COO}^-$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	4,62
→ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HASO}_4^{2-}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B(OH)}_4^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{N}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$	9,91
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	10,72
$\text{HASO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
$\text{HIO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}^-$	$5 \cdot 10^{-13}$	12,3
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	12,32
$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,0

Fattori strutturali che influenzano la forza di un acido



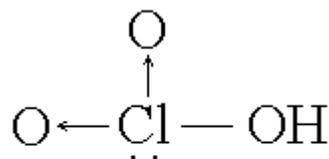
Ac. Ipocloroso

$$K_a = 3.7 \cdot 10^{-8}$$

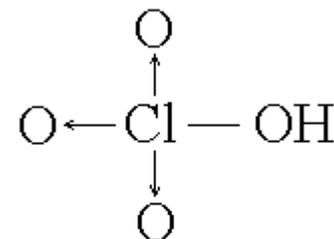


Ac. Cloroso

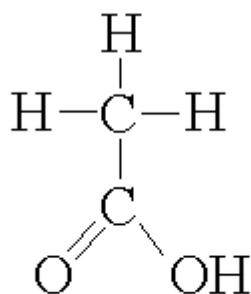
$$K_a = 1.1 \cdot 10^{-2}$$



Ac. Clorico

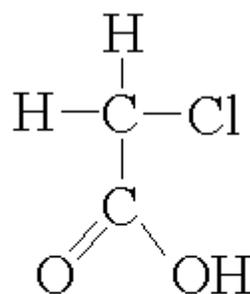


Ac. Perclorico



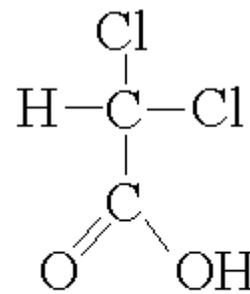
Ac. Acetico

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



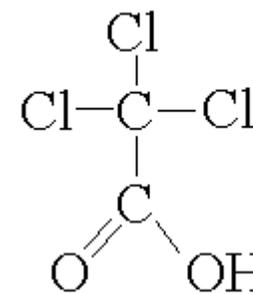
Ac. mono-cloro Acetico

$$K_a = 1.4 \cdot 10^{-3}$$



Ac. di-cloro Acetico

$$K_a = 5.0 \cdot 10^{-2}$$



Ac. Tri-cloro Acetico

$$K_a = 2.0 \cdot 10^{-1}$$

TABELLA
Costanti di ionizzazione di basi in soluzione acquosa, a 25 °C ().*

	K_b	pK_b
$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HS^-$	1,0	0
$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HPO_4^{2-}$	$2,08 \cdot 10^{-2}$	1,68
$AsO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HAsO_4^{2-}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	2,47
$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3NH_3^+$	$5,26 \cdot 10^{-4}$	3,28
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^-$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	3,75
$C_6H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + C_6H_5OH$	$0,98 \cdot 10^{-4}$	4,01
$CN^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCN$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	4,68
$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2PO_4^-$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	6,79
$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HSO_3^-$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	6,79
$HS^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2S$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
$HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2AsO_4^-$	$0,95 \cdot 10^{-7}$	7,02
$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$	$5,71 \cdot 10^{-10}$	9,24
$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCOOH$	$5,65 \cdot 10^{-11}$	10,25
$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HNO_2$	$1,96 \cdot 10^{-11}$	10,71
$F^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HF$	$1,48 \cdot 10^{-11}$	10,83
$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3AsO_4$	$1,67 \cdot 10^{-12}$	11,78
$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3PO_4$	$1,33 \cdot 10^{-12}$	11,88
$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HSO_4^-$	$7,94 \cdot 10^{-13}$	12,10

Essendo in ogni caso $(K_b)_B = K_w / (K_a)_{BH^+}$, sono qui riportate, come esempi, le basi coniugate di una parte soltanto degli acidi già citati nella tabella precedente.

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

In tutte le soluzioni acquose deve essere soddisfatto il prodotto ionico dell'acqua

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, a_{OH^-} , pH , pOH

	Soluzioni acide	Soluzi. neutra	Soluzioni basiche
$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	1 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6}	10^{-7}	10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} 10^{-14}
Log $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	0 -1 -2 -3 -4 -5 -6	-7	-8 -9 -10 -11 -12 -13 -14
pH	0 1 2 3 4 5 6	7	8 9 10 11 12 13 14
a_{OH^-}	10^{-14} 10^{-13} 10^{-12} 10^{-11} 10^{-10} 10^{-9} 10^{-8}	10^{-7}	10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 1
log a_{OH^-}	-14 -13 -12 -11 -10 -9 -8	-7	-6 -5 -4 -3 -2 -1 0
pOH	14 13 12 11 10 9 8	7	6 5 4 3 2 1 0

Lo studio degli equilibri ionici in soluzione si realizza attraverso la seguente procedura:

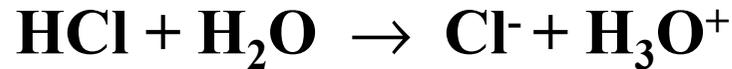
- Scrivere tutti le reazioni di ionizzazione compresa quella dell'acqua
- Scrivere tutte le costanti di equilibrio che regolano tali reazioni
- Scrivere le relazioni che legano le concentrazioni delle specie chimiche tra loro e con le concentrazioni analitiche degli elettroliti
- Scrivere la relazione di elettroneutralità della soluzione

Seguendo questa procedura è sempre possibili scrivere un numero di equazioni uguale al numero delle incognite.

Risolto il sistema di equazioni si può fare una rappresentazione grafica della soluzione acquosa che si sta studiando.

Calcolo del pH di soluzioni di acidi forti.

Operazioni di calcolo per gli acidi forti



$$(1) \quad C_a = [\text{Cl}^-]$$

$$(2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Condizione di elettroneutralità (3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Equazione esatta per il calcolo del pH

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

Approssimazioni di calcolo

Per la soluzione di II° grado $\mathbf{a x^2 + b x + c = 0}$ le soluzioni sono:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Nel nostro caso

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_w}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a}{2} + \sqrt{\frac{C_a^2}{4} + K_w}$$

Se $\frac{C_a^2}{4} \gg K_w$ quindi $C_a \gg 2\sqrt{K_w}$

$C_a \gg 2 * 10^{-7}$ si può trascurare K_w

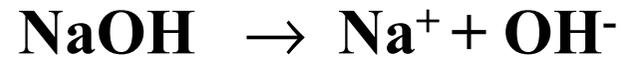
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a}{2} + \frac{C_a}{2} = C_a$$

Approssimazione

Per concentrazioni dell'acido $C_a \geq 10^{-6}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$ e il $\text{pH} = \text{p}C_a$

Calcolo del pH di soluzioni di basi forti.

Operazioni di calcolo per gli basi forti



$$(1) \quad C_b = [\text{Na}^+]$$

$$(2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Condizione di elettroneutralità (3) $[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{OH}^-] = C_b + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

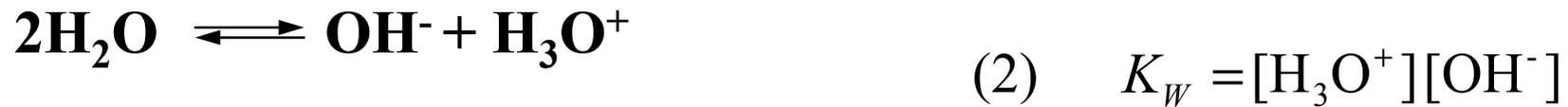
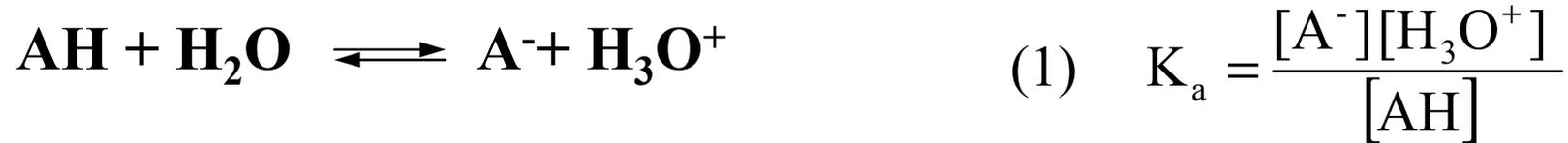
Equazione esatta per il calcolo del pH

$$[\text{OH}^-]^2 - C_b[\text{OH}^-] - K_w = 0$$

Per concentrazioni della base $C_b \geq 10^{-6}$, $[\text{OH}^-] = C_b$ e il $\text{pH} = \text{p}C_b$

Approssimazione

Calcolo del pH di soluzioni di **acidi deboli**



$$\text{c.e.n. (4)} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3) \quad C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$$

Ricavando $[\text{AH}]$ dalla (3) e sostituendolo nella (1) si ottiene:

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

Dalla (2) si ottiene $[\text{OH}^-]$; sostituendo il tutto nella *c.e.n.* si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

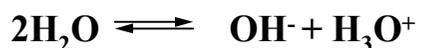
Equazione esatta

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (C_a K_a + K_w) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w K_a = 0$$

Questa equazione, di terzo grado rispetto all' $[\text{H}_3\text{O}^+]$ può essere ridotta ad un'equazione di grado minore facendo delle approssimazioni

Approssimazioni di calcolo

Promemoria



c.e.n. (4) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$

$$(1) \quad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$(2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$(3) \quad C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$$

I° Approssimazione: Dalla **c.e.n.** si deduce che la soluzione **è acida**; si può, quindi, trascurare nella (4) $[\text{OH}^-]$ rispetto all' $[\text{H}_3\text{O}^+]$ per cui si ha:

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0$$

II° Approssimazione: Se l'acido è molto debole (K_a molto piccolo) si può **trascurare nella (3) $[\text{A}^-]$ rispetto ad $[\text{AH}]$** e quindi sostituendo nella (1) $C_a = [\text{AH}]$ si ha: $K_a C_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$ da cui si ricava $[\text{A}^-]$ e si mette nella (4):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

II°a

II°b

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a + K_w}$$

Calcolo del pH di soluzioni di **basi deboli**



$$\text{c.e.n.} \quad (4) \quad [\text{OH}^-] = [\text{B}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3) \quad C_b = [\text{BOH}] + [\text{B}^+]$$

Ricavando $[\text{BOH}]$ dalla (3) e sostituendolo nella (1) si ottiene:

$$[\text{B}^+] = \frac{K_b C_b}{[\text{OH}^-] + K_b}$$

Dalla (2) si ottiene $[\text{H}_3\text{O}^+]$; sostituendo il tutto nella *c.e.n.* si ha:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b C_b}{[\text{OH}^-] + K_b} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

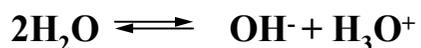
Equazione esatta

$$[\text{OH}^-]^3 + K_b [\text{OH}^-]^2 - (C_b K_b + K_w) [\text{OH}^-] - K_w K_b = 0$$

Questa equazione, di terzo grado rispetto all' $[\text{OH}^-]$ può essere ridotta ad un'equazione di grado minore facendo delle approssimazioni

Approssimazioni di calcolo

Promemoria



$$\text{c.e.n. (4)} \quad [\text{OH}^-] = [\text{B}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(1) \quad K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

$$(2) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$(3) \quad C_b = [\text{BOH}] + [\text{B}^+]$$

I° Approssimazione: Dalla **c.e.n.** si deduce che la soluzione è **basica**; si può, quindi, trascurare $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nella (4) rispetto all' $[\text{OH}^-]$ per cui si ha:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b C_b}{[\text{OH}^-] + K_b}$$

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C_b = 0$$

II° Approssimazione: Se la base è molto debole (K_b molto piccolo) si può **trascurare nella (3) $[\text{B}^+]$ rispetto ad $[\text{BOH}]$** e quindi sostituendo nella (1) $C_b = [\text{BOH}]$ si ha: $K_b C_b = [\text{B}^+][\text{OH}^-]$ da cui si ricava $[\text{B}^+]$ e si mette nella (4):

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b C_b}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

II°a

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

II°b

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b + K_w}$$

Idrolisi salina



Dalla dissociazione si ottiene NH_4^+ che è l'acido coniugato dell' NH_3 (base debole)



Dalla dissociazione si ottiene CH_3COO^- che è la base coniugata del CH_3COOH (acido debole)

Consideriamo una soluzione acquosa di NH_4Cl con concentrazione C_s

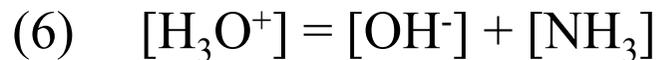


Dalla (1) e dalla (2) si ha $[\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$ sostituendo nella (5) c.e.n. si ha:



La soluzione è acida

Consideriamo una soluzione acquosa di NH_4Cl



Dalla (2) e dalla (3) si ricava $[\text{NH}_3] = \frac{K_i C_s}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_i}$ Che sostituita

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} * \frac{K_i C_s}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_i}$$

Equazione esatta di III° grado

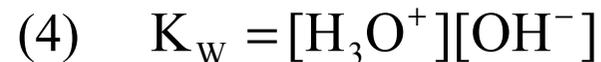
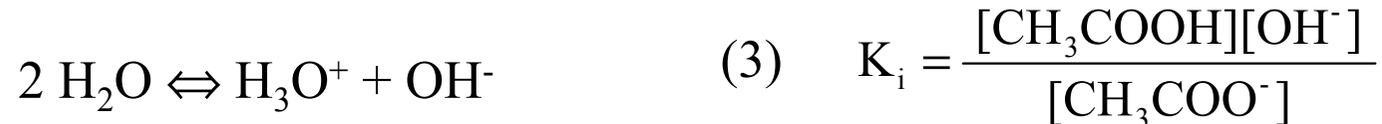
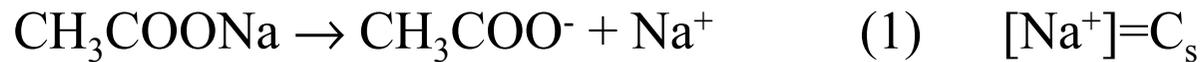
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_i [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (C_s K_i + K_w) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w K_i = 0$$

Essendo la soluzione **acida**, si può trascurare nella (6) $[\text{OH}^-]$ rispetto all' $[\text{NH}_3]$ per cui si ha:

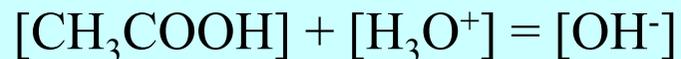
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_i C_s}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_i}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_i [\text{H}_3\text{O}^+] - K_i C_s = 0$$

Consideriamo una soluzione acquosa di CH_3COONa con concentrazione C_s



Dalla (1) e dalla (2) si ha $[\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$ sostituendo nella (5)



La soluzione è basica

Dalla (2) e dalla (3) si ricava $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{K_i C_s}{[\text{OH}^-] + K_i}$

$$\text{Eq. Esatta di III}^\circ \text{ grado} \quad [\text{OH}^-]^3 + K_i[\text{OH}^-]^2 - (C_s K_i + K_w) [\text{OH}^-] - K_w K_i = 0$$

$$\text{Eq. Approssimata} \quad [\text{OH}^-]^2 + K_i[\text{OH}^-] - C_s K_i = 0$$

Acido	Ca ↓ Ka	10 ⁻²		10 ⁻⁴		10 ⁻⁶	
		I°	II°a	I°	II°a	I°	II°a
HClO ₂	1.1*10 ⁻²	6.3427*10 ⁻³ 2.1977	1.0488*10 ⁻² 1.9793	9.9107*10 ⁻⁵ 4.0039	1.0488*10 ⁻³ 2.9793	9.9991*10 ⁻⁷ 6.0000	1.0488*10 ⁻⁴ 3.9793
HNO ₂	4.5*10 ⁻⁴	1.9082*10 ⁻³ 2.7196	2.1213*10 ⁻³ 2.6734	8.4233*10 ⁻⁵ 4.0745	2.1213*10 ⁻⁴ 3.6734	9.9779*10 ⁻⁷ 6.0010	2.1213*10 ⁻⁵ 4.6734
C ₆ H ₅ COOH	6.3*10 ⁻⁵	7.6285*10 ⁻⁴ 3.1176	7.9373*10 ⁻⁴ 3.1003	5.3895*10 ⁻⁵ 4.2685	7.9373*10 ⁻⁵ 4.1003	9.8461*10 ⁻⁷ 6.0067	7.9373*10 ⁻⁶ 5.1003
HClO	3.7*10 ⁻⁸	1.9217*10 ⁻⁵ 4.7163	1.9235*10 ⁻⁵ 4.7159	1.9051*10 ⁻⁶ 5.7201	1.9235*10 ⁻⁶ 5.7159	1.7474*10 ⁻⁷ 6.7576	1.9235*10 ⁻⁷ 6.7159
HCN	7.2*10 ⁻¹⁰	2.6829*10 ⁻⁶ 5.5714	2.6833*10 ⁻⁶ 5.5713	2.6797*10 ⁻⁷ 6.5719	2.6833*10 ⁻⁷ 6.5713	2.6475*10 ⁻⁸ 7.5772	2.6833*10 ⁻⁸ 7.5713

$$I^\circ \quad [H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

$$II^\circ a \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

$$II^\circ b \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a + K_w}$$

(*) Dalla II b° 2.1679*10⁻⁷ pH = 6.6640

(**) " 1.0354*10⁻⁷ pH = 6.9849

Come valutare i risultati dell'ultima colonna

L'uso dell'equazione (I°) comporta la seguente approssimazione: si trascura $[\text{OH}^-]$ rispetto alla $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nella condizione di elettronegatività.

- | | | |
|--------|----------------------------------|---|
| 1) | $9.9991 \cdot 10^{-7}$
6.0000 | $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.9991 \cdot 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] = 1.0001 \cdot 10^{-8}$
Trascurare $1.0001 \cdot 10^{-8}$ rispetto a $9.9991 \cdot 10^{-7}$ equivale a trascurare 1.0002 rispetto a 100 |
| 2) | $9.9779 \cdot 10^{-7}$
6.0010 | $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.9779 \cdot 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] = 1.002 \cdot 10^{-8}$
Trascurare $1.002 \cdot 10^{-8}$ rispetto a $9.9779 \cdot 10^{-7}$ equivale a trascurare 1.004 rispetto a 100 |
| 3) | $9.8461 \cdot 10^{-7}$
6.0067 | $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.8461 \cdot 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] = 1.01 \cdot 10^{-8}$
Trascurare $1.01 \cdot 10^{-8}$ rispetto a $9.8461 \cdot 10^{-7}$ equivale a trascurare 1.02 rispetto a 100 |
| 4) | $1.7474 \cdot 10^{-7}$
6.7576 | $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.7474 \cdot 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] = 5.72 \cdot 10^{-8}$
Trascurare $5.72 \cdot 10^{-8}$ rispetto a $1.7474 \cdot 10^{-7}$ equivale a trascurare 32 rispetto a 100 |
| 4 bis) | $1.9235 \cdot 10^{-7}$
6.7159 | $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.9235 \cdot 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] = 5.1989 \cdot 10^{-8}$
Trascurare $5.1989 \cdot 10^{-8}$ rispetto a $1.9235 \cdot 10^{-7}$ equivale a trascurare 27 rispetto a 100 |