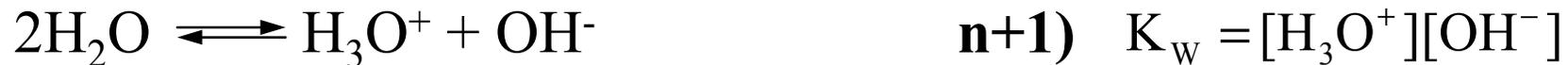
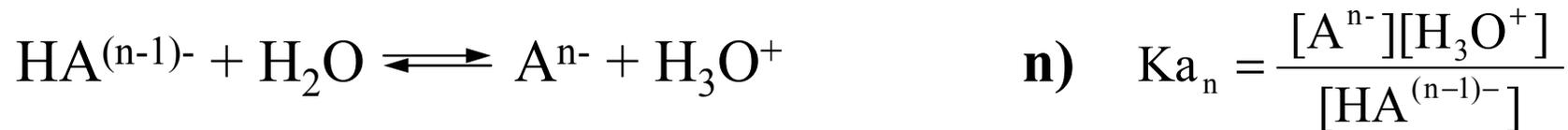
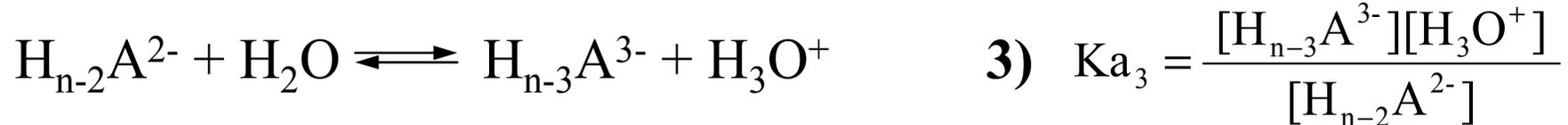
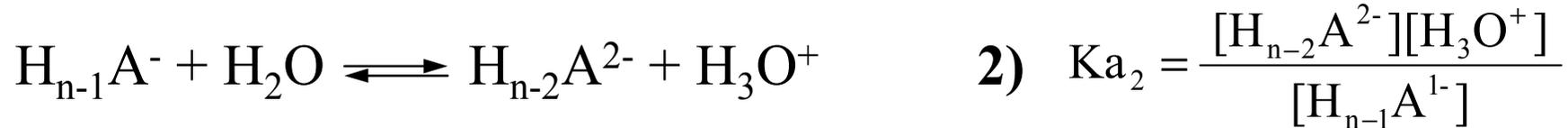


Acidi poliprotici

Consideriamo un generico acido H_nA e scriviamo gli equilibri:



$$\mathbf{n+2)} \quad C_a = [H_nA] + [H_{n-1}A^-] + [H_{n-2}A^{2-}] + [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [A^{n-}]$$

$$\mathbf{n+3)} \quad [H_3O^+] = [H_{n-1}A^-] + 2[H_{n-2}A^{2-}] + 3[H_{n-3}A^{3-}] + \dots + n[A^{n-}] + [OH^-]$$

Abbiamo $n+3$ incognite ($n+1$ incognite dovute all'acido e 2 incognite dovute all'acqua) ed $n+3$ equazioni dalle quali si ottiene:



$$[\mathbf{H}_n\mathbf{A}] = \frac{\mathbf{C}_a[\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+]^n}{\mathbf{D}}$$

$$[\mathbf{H}_{n-1}\mathbf{A}^-] = \frac{\mathbf{C}_a[\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+]^{n-1} \mathbf{K}a_1}{\mathbf{D}}$$

$$[\mathbf{H}_{n-2}\mathbf{A}^{2-}] = \frac{\mathbf{C}_a[\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+]^{n-2} \mathbf{K}a_1 \mathbf{K}a_2}{\mathbf{D}}$$

$$[\mathbf{A}^{n-}] = \frac{\mathbf{C}_a \mathbf{K}a_1 \mathbf{K}a_2 \dots \mathbf{K}a_n}{\mathbf{D}}$$

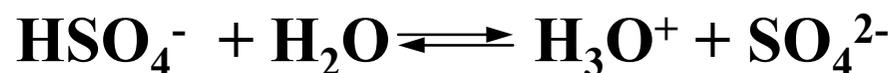
$$\mathbf{D} = [\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+]^n + \mathbf{K}a_1[\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+]^{n-1} + \mathbf{K}a_1\mathbf{K}a_2[\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+]^{n-2} + \dots + \mathbf{K}a_1\mathbf{K}a_2\dots\mathbf{K}a_n$$

Sostituendo nella condizione di elettroneutralità si ottiene una equazione di grado $n+2$ rispetto ad $[\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+]$

$$[\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+] = [\mathbf{H}_{n-1}\mathbf{A}^-] + 2[\mathbf{H}_{n-2}\mathbf{A}^{2-}] + 3[\mathbf{H}_{n-3}\mathbf{A}^{3-}] + \dots + n[\mathbf{A}^{n-}] + [\mathbf{OH}^-]$$

Acidi diprotici forti

Con questo termine si indicano gli acidi diprotici che sono dissociati totalmente in prima dissociazione e solo parzialmente in seconda dissociazione come l' H_2SO_4 .



$$1) \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

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

$$3) \quad C_a = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$4) \quad \text{c.e.n.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2 [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

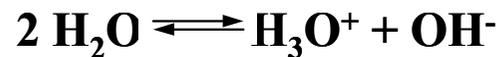
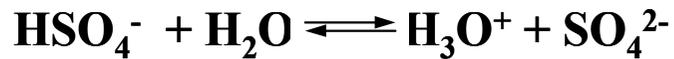
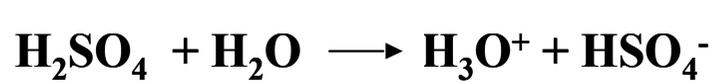
Dalla 1) e dalla 3) si ottengono:

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{C_a K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}}$$

quindi sostituendo nella 4) si ha:

$$5) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} + 2 \frac{C_a K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Acido diprotico forte



$$1) \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

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

$$3) \quad C_a = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$4) \text{c.e.n.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$5) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} + 2 \frac{C_a K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

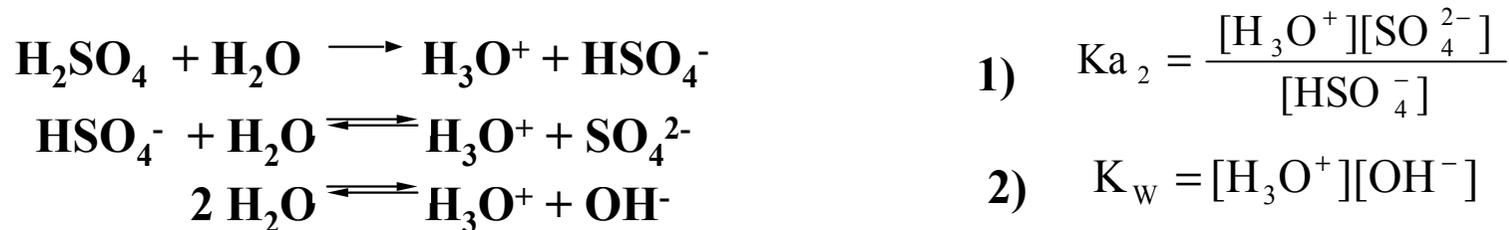
Equazione esatta per il calcolo della $[\text{H}_3\text{O}^+]$ equaz. di III° grado.

Dall'equazione 4) si può notare che la soluzione è acida quindi si può trascurare $[\text{OH}^-]$ rispetto ad $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$6) \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_{a_2} - C_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - 2 K_{a_2} C_a = 0$$

Controlla la soluzione ottenuta in questo frangente con quella che vedremo in seguito per la miscela di acido forte + acido debole.

Considerazioni sulle approssimazioni di calcolo



$$3) \quad C_a = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

4)c.e.n.

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

I° Considerazione $C_a \geq 10^{-6} \text{ M}$ quindi $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ quindi si ha:

$$6) \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_{a_2} - C_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - 2 K_{a_2} C_a = 0$$

II° Considerazione Se si verifica la I° condizione e $C_a \geq 100 K_{a_2}$ la 6) diventa:

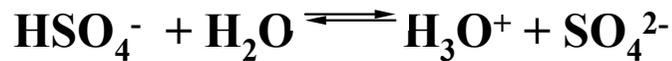
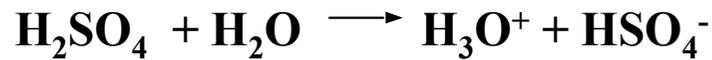
$$7) \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - 2 K_{a_2} C_a = 0$$

Evento poco probabile

La risoluzione porta a valori di $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong C_a$

NOTA: Dire che il K_{a_2} è molto piccolo vuol dire che l'equilibrio della seconda dissociazione è poco spostato verso destra e la $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$ e quindi la 3) diventa $C_a = [\text{HA}^-]$ che sostituita nella 1) si ottiene: $[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a_2} C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

Sostituendo nella 4): $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a + 2 \frac{K_{a_2} C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ Equivalente alla 7)



$$1) \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

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

$$3) \quad C_a = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

4)c.e.n.

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

$$6) \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_{a_2} - C_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - 2 K_{a_2} C_a = 0$$

III° Considerazione Se si verifica la I° condizione e $K_{a_2} \geq 100 C_a$ la 6) diventa:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 2 K_{a_2} C_a = 0$$

La risoluzione porta a valori di $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 2 C_a$

Evento di
consuetudine

NOTA: Dire che il K_{a_2} è molto grande vuol dire che l'equilibrio della seconda dissociazione è tutto spostato verso destra e la $[\text{A}^{2-}] \gg [\text{HA}^-]$ e quindi la 3) diventa $C_a = [\text{A}^{2-}]$ che sostituita nella 1) si ottiene:

$$[\text{AH}^-] = \frac{C_a [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}}$$

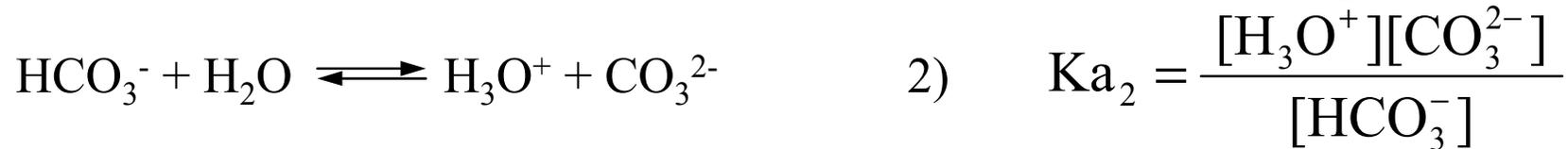
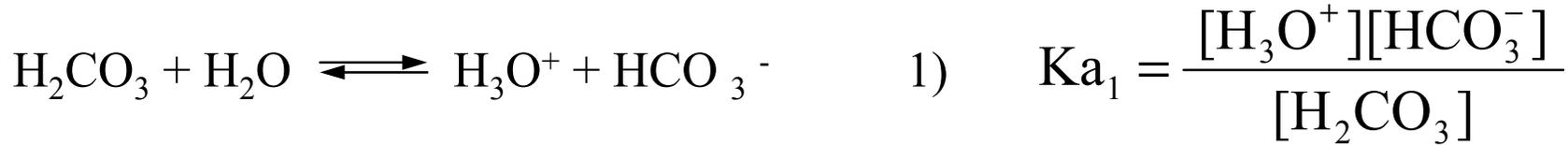
Sostituendo nella 4): $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} + 2 C_a$ dalla quale deriva

$$[\text{H}_3\text{O}^+](K_{a_2} - C_a) = 2 C_a K_{a_2}$$

e potendo trascurare C_a rispetto a K_{a_2} nella parentesi rotonda si ha proprio $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 C_a$

Acidi diprotici deboli

Prendiamo come esempio l'acido carbonico H_2CO_3 .



$$4) \quad C_a = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$5) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

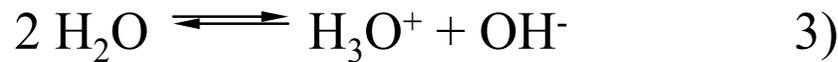
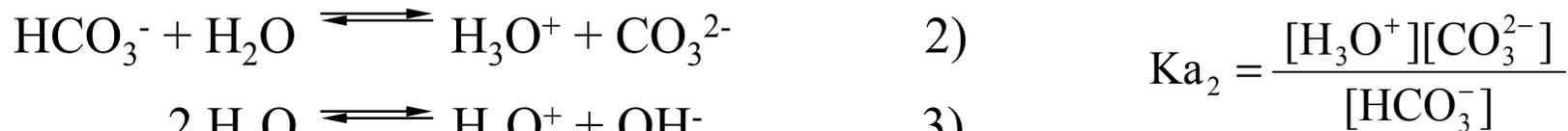
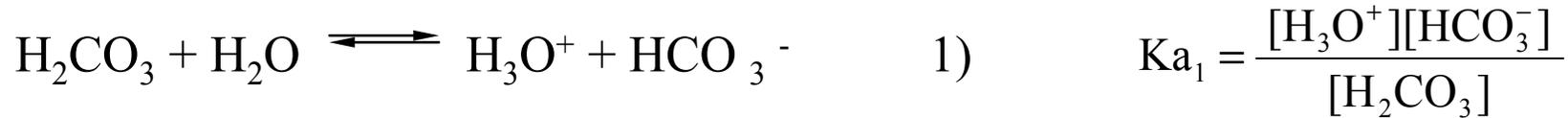
Dalla 1), 2) e 4) si ottiene:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_a K_{a_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_a K_{a_1} K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}}$$

Sostituendo nella 5) si ha una equazione di IV° grado rispetto all' $[\text{H}_3\text{O}^+]$



$$4) \quad C_a = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$5) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_a K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}} + 2 \frac{C_a K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

La soluzione è sicuramente acida (dalla c.d.e.) quindi si trascura la $[\text{OH}^-]$ rispetto alla $[\text{H}_3\text{O}^+]$ l'equazione diventa di III° grado. Fatta questa considerazione se si ha:

$K_{a1} \geq 10^4 K_{a2}$, significa che la seconda dissociazione è piccola rispetto alla prima, quindi, si può trascurare $[\text{CO}_3^{2-}]$ rispetto alla $[\text{HCO}_3^-]$ nella 5) che diventa:

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

La 4) diventa $C_a = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$ sostituendo queste ultime due nella 1)

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{a1} C_a = 0$$

Questa è la formula risolutiva per il calcolo del pH di una soluzione di acido monoprotico debole

Tabella delle costanti degli acidi

Tab. — Costanti di dissociazione di acidi in soluzione acquosa a 25 °C
(v. anche tab. 2)

Acidi	K di dissoc.	Acidi	K di dissoc.
<i>Acidi monobasici</i>			
a. perclorico (HClO ₄)	10 ³ (?)	<i>(segue acidi bibasici)</i>	
a. nitrico (HNO ₃)	24 (?)	a. solforoso (H ₂ SO ₃)	K ₁ = 1,3 · 10 ⁻² K ₂ = 5,6 · 10 ⁻⁸
a. iodico (HIO ₃)	1,9 · 10 ⁻¹	a. fosforoso (14) (H ₂ PO ₃)	K ₁ = 1,6 · 10 ⁻² K ₂ = 7,0 · 10 ⁻⁷
a. cloroso (HClO ₂)	1,1 · 10 ⁻²	a. carbonico (H ₂ CO ₃)	K ₁ = 4,3 · 10 ⁻⁷ K ₂ = 4,4 · 10 ⁻¹¹
a. ipofosforoso (11) (H ₂ PO ₂)	1,0 · 10 ⁻²	a. iponitroso (H ₂ N ₂ O ₂)	K ₁ = 1,0 · 10 ⁻⁷ K ₂ = 1,0 · 10 ⁻¹¹
a. nitroso (HNO ₂)	4,5 · 10 ⁻⁴	a. solfidrico (H ₂ S)	K ₁ = 9,1 · 10 ⁻⁸ K ₂ = 1,2 · 10 ⁻¹⁵
a. cianico (HCNO)	1,2 · 10 ⁻⁴	<i>Acidi tribasici</i>	
a. benzoico (C ₆ H ₅ COOH)	6,3 · 10 ⁻⁵	a. fosforico (H ₃ PO ₄)	K ₁ = 7,5 · 10 ⁻³ K ₂ = 6,2 · 10 ⁻⁸ K ₃ = 4,8 · 10 ⁻¹³
a. acetico (CH ₃ COOH)	1,8 · 10 ⁻⁵	a. arsenico (H ₃ AsO ₄)	K ₁ = 5,0 · 10 ⁻³ K ₂ = 1,8 · 10 ⁻⁷ K ₃ = 3,0 · 10 ⁻¹²
a. monocloroacetico (CH ₂ ClCOOH)	1,4 · 10 ⁻³		
a. dicloroacetico (CHCl ₂ COOH)	5,0 · 10 ⁻²		
a. tricloroacetico (CCl ₃ COOH)	2,0 · 10 ⁻¹		
a. ipocloroso (HClO)	3,7 · 10 ⁻⁸		
a. cianidrico (HCN)	7,2 · 10 ⁻¹⁰		
a. borico (12) (H ₃ BO ₃)	6,4 · 10 ⁻¹⁰		
a. metarsenioso (HASO ₂)	6,0 · 10 ⁻¹⁰		
<i>Acidi bibasici</i>			
a. solforico (13) (H ₂ SO ₄)	K ₁ = ? 10 ⁻² K ₂ = 10 ⁻² (?)		
a. ossalico $\begin{pmatrix} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{pmatrix}$	K ₁ = 6,5 · 10 ⁻² K ₂ = 6,1 · 10 ⁻⁵		

Miscela di due o più soluzioni

IMPORTANTE - Quando si ha a che fare con miscele di soluzioni diverse, la concentrazione dei vari elettroliti che compare nella procedura per lo studio degli equilibri ionici in soluzione, deve essere quella che si ha nella soluzione finale, dopo il mescolamento.

Per esempio, quando si mescolano 150 ml di soluzione 0.1M di HCl con 50 ml di soluzione 0.7M di HNO₃, si devono calcolare le concentrazioni dei due elettroliti nella soluzione finale, che supponendo i volumi additivi, sarà di 200ml.

$$n_{\text{mol(HCl)}}^{\circ} = 0.150 * 0.1 = 0.015 \text{ mol}$$

$$n_{\text{mol(HNO}_3)}^{\circ} = 0.050 * 0.7 = 0.035 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n_{\text{mol}}^{\circ}}{V_{\text{litri}}}$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0.015}{0.200} = 0.075 \text{ M}$$

$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{0.035}{0.200} = 0.175 \text{ M}$$

Altro esempio: Mescolando volumi uguali di tre soluzioni di NaCl, HCl e NaOH con concentrazione rispettivamente di 0.1, 0.3 e 0.15 M. Dopo il mescolamento, nella soluzione finale abbiamo:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{0.1}{3} = 0.033 \text{ M}$$

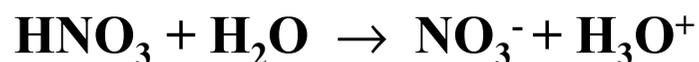
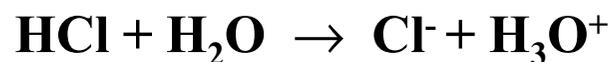
$$C_{\text{HCl}} = \frac{0.3}{3} = 0.10 \text{ M}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0.15}{3} = 0.050 \text{ M}$$

Miscele di acidi

IMPORTANTE - Quando si trattano miscele di soluzioni diverse, la concentrazione dei vari elettroliti che compare in questa trattazione deve essere quella che si ha nella soluzione finale, dopo il mescolamento

Miscela di due acidi forti



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

$$2) \quad C_a' = [\text{NO}_3^-]$$

$$3) \quad K_w = [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$4) \quad \text{c.e.n. } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

soluzione sicuramente acida

Sostituendo la 1), 2) e la 3) nella 4) si ha: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a + C_a' + K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$

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

Più semplicemente possiamo dire che, **essendo la soluzione sicuramente acida (dalla c.e.n.)**, si può trascurare $[\text{OH}^-]$ rispetto all' $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e l'equazione risolutiva è:

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

Miscela di un **acido forte (HCl)** con un **acido debole (AH)**



La soluzione è sicuramente acida

Dalla 2) e dalla 3) si ha: $[\text{A}^-] = \frac{K_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$ la (5) diventa:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} + C_a + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{Equazione esatta di III}^\circ$$

Più semplicemente, essendo la soluzione acida si può trascurare $[\text{OH}^-]$ rispetto all' $[\text{H}_3\text{O}^+]$

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

Miscela di un **acido debole (AH)** con un **acido debole (BH)**



$$1) C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$$

$$2) K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$3) C'_a = [\text{BH}] + [\text{B}^-]$$

$$4) K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{BH}]}$$

$$5) K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

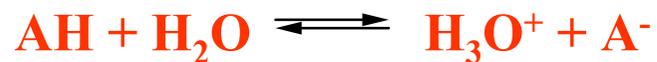
$$6) \text{c.e.n. } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$$

La soluzione è sicuramente acida

$$\text{Dalla (1) e (2) si ha: } [\text{A}^-] = \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad \text{Dalla (3) e (4) si ha: } [\text{B}^-] = \frac{K'_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K'_a}$$

$$\text{Equazione di IV}^\circ \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} + \frac{K'_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K'_a} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{Equazione di III}^\circ \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} + \frac{K'_a C'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K'_a}$$



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

La soluzione è sicuramente acida

1) $C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$

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

3) $C'_a = [\text{BH}] + [\text{B}^-]$

4) $K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{BH}]}$

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

Approssimazione

Se K_a e $K'_a < 10^{-5}$ e C_a e $C'_a > 10^{-6}$

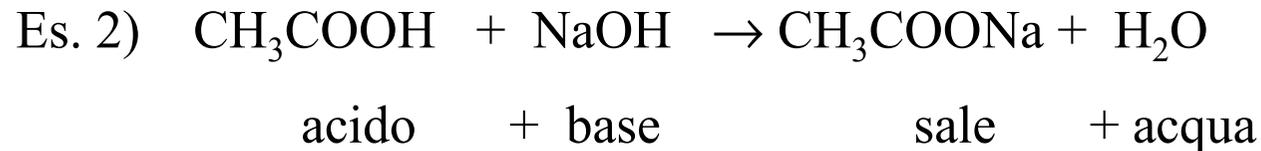
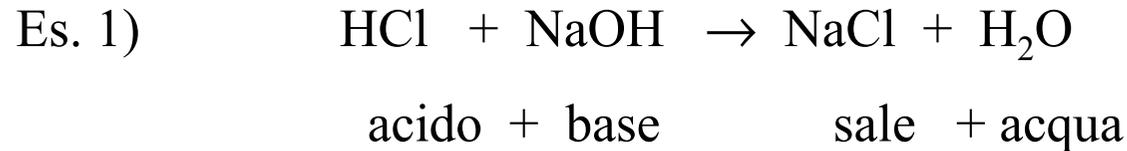
si trascura $[\text{A}^-]$ e $[\text{B}^-]$ rispetto ad $[\text{AH}]$ e $[\text{BH}]$ nelle 1) e 3)

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

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

Miscela di acidi e basi

Dalla reazione di un acido con una base si ottiene un sale più acqua

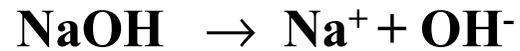
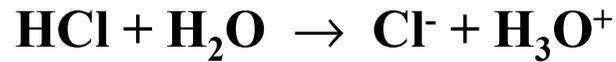


Per studiare queste soluzioni seguiremo la solita procedura:

- 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 (nota)
- Scrivere la relazione di elettroneutralità della soluzione

(nota)- Quando si trattano miscele di soluzioni diverse, la concentrazione dei vari elettroliti che compare in questa trattazione deve essere quella che si ha nella soluzione finale, dopo il mescolamento

Miscela di **acido forte** con **base forte**



1) $C_a = [\text{Cl}^-]$ concentrazione calcolata nella soluzione finale

2) $C_b = [\text{Na}^+]$ concentrazione calcolata nella soluzione finale

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

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

Dalla 4) si ha: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + C_a - C_b$

Se $C_a = C_b$ si ha $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

Se $C_a > C_b$ si ha $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

Se $C_a < C_b$ si ha $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

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

Titolazione di un acido forte con base forte

Titolare una soluzione significa determinare la concentrazione dei soluti in soluzione

Tabella - Titolazione di 1000 cc di acido cloridrico $10^{-2} N$ con idrato di sodio (*) (a 25 °C).

Milliequivalenti NaOH aggiunti	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	$K_w = [H_3O^+] [OH^-]$	pH
0	10^{-2}	10^{-12}	10^{-14}	2,0
4	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	10^{-14}	2,2
9	10^{-3}	10^{-11}	10^{-14}	3,0
10	10^{-7}	10^{-7}	10^{-14}	7,0
11	10^{-11}	10^{-3}	10^{-14}	11,0
16	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-3}$	10^{-14}	11,8
20	10^{-12}	10^{-2}	10^{-14}	12,0

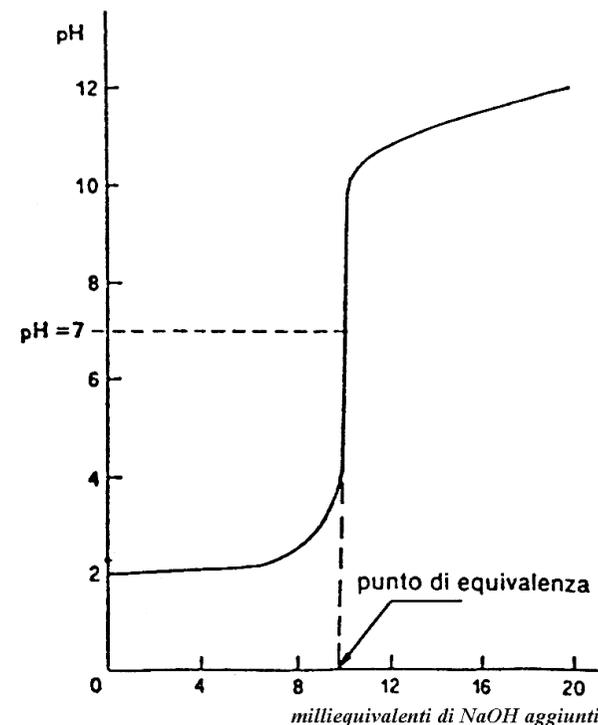
(*) Per semplicità di calcolo si ammette:

a) che il valore della attività dell'acido sia uguale a quello della concentrazione analitica ($a_{\pm} = c$; $f_{\pm} = 1$);

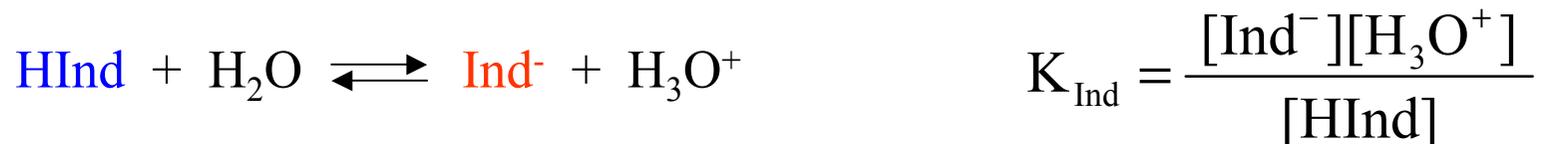
b) che il volume della soluzione non vari sensibilmente per le aggiunte di NaOH (si supponga di operare con una soluzione di NaOH molto concentrata o addirittura con NaOH solido).

Nell'esempio il volume della soluzione da titolare è di un litro: tale volume è abnorme per una titolazione (nota 32), ma è stato scelto per rendere più scorrevoli i calcoli del pH.

Figura Titolazione di 1000 cc di HCl $10^{-2} N$ con NaOH (v. nota 30).



Indicatori colorimetrici del pH



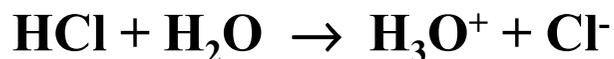
Sono Acidi o Basi deboli con la particolarità che la forma **indissocita** ha una colorazione diversa dalla forma **dissociata**.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Tabella: pH e campo di viraggio di alcuni fra gli indicatori più usati (T=25°C)

Indicatore	pK	Campo di viraggio (pH) e colorazioni	
Violetto di metile	-	0.0 (giallo)	1.6 (blu-viola)
Blu timolo	1.5	1.2 (rosso)	2.8 (giallo)
Metilarancio	3.4	3.1 (rosso)	4.4 (giallo)
Blu di bromofenolo	4.0	3.0 (giallo)	4.6 (blu)
Verde bromocresolo	4.7	3.8 (giallo)	5.4 (blu)
Rosso di metile	5.1	4.8 (rosso)	6.0 (giallo)
Rosso clorofenolo	6.0	5.2 (giallo)	6.8 (rosso)
Rosso bromofenolo	6.2	5.3 (giallo)	6.9 (rosso)
Bromocresolporpora	6.3	5.2 (giallo)	6.8 (porpora)
Blu bromotimolo	7.0	6.0 (giallo)	7.6 (blu)
Paranitrofenolo	7.1	5.7 (incolore)	7.7 (giallo)
Rosso fenolo	7.9	6.6 (giallo)	8.0 (rosso)
Rosso cresolo	8.4	7.0 (giallo)	8.8 (rosso)
Metacresolporpora	8.4	7.4 (giallo)	9.0 (porpora)
Blu timolo	8.9	8.0 (giallo)	9.6 (blu)
Cresolftaleina	9.4	8.2 (incolore)	9.8 (rosso)
Fenolftaleina	9.4	8.2 (incolore)	10.0 (rosso)
Timolftaleina	9.5	9.4 (incolore)	10.6 (blu)
Giallo alizarina R	10.0	10.1 (giallo)	12.0 (viola)
Giallo Clayton	-	12.2 (giallo)	13.2 (ambra)

Miscela di base debole con acido forte



$$1) \quad C_b = [\text{B}^+] + [\text{BOH}]$$

$$2) \quad C_a = [\text{Cl}^-]$$

$$3) \quad K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

$$4) \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$5) \quad \text{c.e.n.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

Dalla 3) e dalla 1) si ottiene $[\text{B}^+] = \frac{K_b C_b}{[\text{OH}^-] + K_b}$ e sostituendo nella 5) si ha:

$$6) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_b C_b}{[\text{OH}^-] + K_b} = C_a + [\text{OH}^-] \quad \text{equazione di III}^\circ \text{ grado rispetto ad } [\text{OH}^-].$$

1° Caso (poco significativo) $C_a \ll C_b$ quindi $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ e quindi la 6) diventa di II° grado perché si trascura $[\text{H}_3\text{O}^+]$ rispetto ad $[\text{OH}^-]$

2° Caso $C_a < C_b$ dalla 5) si ha $[\text{B}^+] = C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$

dalla 1) e da quest'ultima si ottiene:

$$[\text{BOH}] = C_b - C_a - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

sostituendo queste nella 3) si ha:

$$7) \quad [\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = K_b \frac{C_b - C_a + ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{C_a - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$$

Il termine $(C_b - C_a) = C_b'$ è la concentrazione della base residua e il termine C_a oltre ad essere la concentrazione dell'acido aggiunto rappresenta anche la concentrazione del sale che si è formato $C_a = C_s$

Questo significa che la soluzione considerata è equivalente alla soluzione che si ottiene mescolando la base debole (es NH_3) e il sale ottenuto dalla reazione della base con un acido forte (NH_4Cl) nella quale la concentrazione della base è C_b' e la concentrazione del sale è C_s .

La 7 diventa:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = K_b \frac{C_b' + ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{C_s - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$$

equazione di Henderson e Hasselbach

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = K_b \frac{C_b' + ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{C_s - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$$

Se $C_s = 0$ si ha la formula risolutiva esatta per le basi deboli.

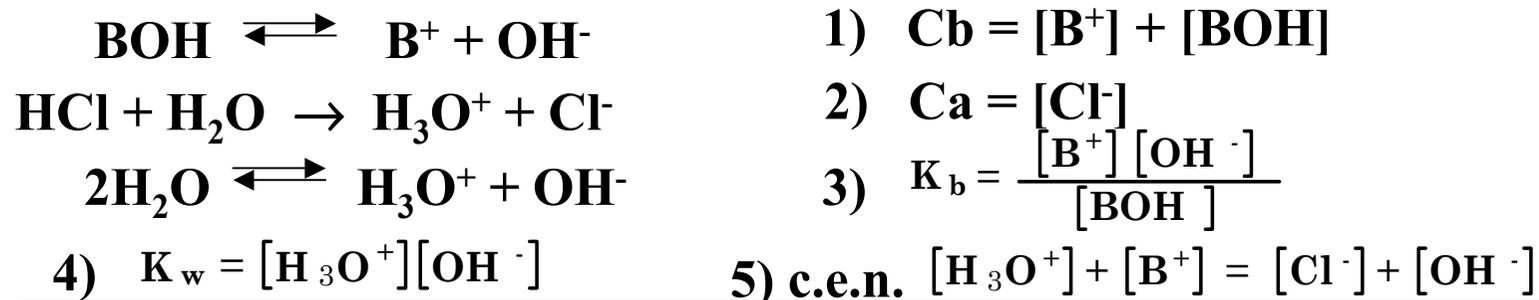
Se $C_b' = 0$ si ha la formula risolutiva esatta per gli acidi deboli, in questo caso l'acido debole è il sale che si ottiene ($C_a = C_b$) e che subisce idrolisi acida.

Se C_b' e C_s sono $\gg ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$ allora si ottiene la formula risolutiva più nota per questo problema che è:

$$8) \quad [\text{OH}^-] = K_b \frac{C_b'}{C_s}$$

E' bene, dopo il calcolo della $[\text{OH}^-]$ fatto con la 8), confrontarla con C_b' e C_s e verificare che l'approssimazione fatta sia accettabile, altrimenti procedere al calcolo della $[\text{OH}^-]$ mediante la seguente equazione di II° grado che si ottiene dalla 7) trascurando solo il termine $[\text{H}_3\text{O}^+]$

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



Nel caso $C_a < C_b$ per la miscela di **base debole + acido forte**, vi è una condizione particolare: $[\text{BOH}] = [\text{B}^+]$

dalla 3) e cioè
$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

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

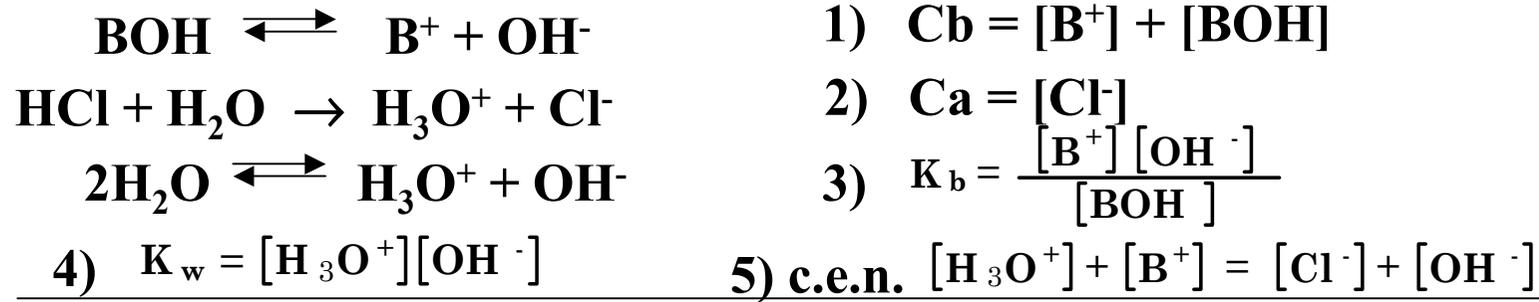
Quale è la relazione tra C_a e C_b perché si verifichi l'uguaglianza $[\text{BOH}] = [\text{B}^+]$?

Per quanto detto sopra possiamo scrivere la 1) $C_b = [\text{B}^+] + [\text{BOH}]$ come $C_b = 2[\text{B}^+]$ sostituendo nella 5) si ottiene:

$$\frac{K_w}{K_b} + \frac{C_b}{2} = C_a + K_b \qquad C_b = 2 \left(C_a + K_b - \frac{K_w}{K_b} \right)$$

Se $C_a > 100 K_b$ si può dire che $[\text{BOH}] = [\text{B}^+]$ e quindi $[\text{OH}^-] = K_b$ quando

$$C_b = 2C_a$$



$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = K_b \frac{C_b - C_a + ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{C_a - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$$

3° Caso $C_a = C_b$

Dalla reazione dell'acido con la base, in quantità equivalenti, si ottiene un sale la cui concentrazione analitica è uguale a quella di C_a (calcolata nel volume totale). $C_a = C_s$

L'equazione 1) diventa $C_s = [\text{B}^+] + [\text{BOH}]$ ed essendo $C_a = [\text{Cl}^-] = C_s$ possiamo scrivere $[\text{Cl}^-] = [\text{B}^+] + [\text{BOH}]$ che sostituendo nella 5) si ha: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}^+] = [\text{B}^+] + [\text{BOH}] + [\text{OH}^-]$ semplificando $[\text{B}^+]$ si ha: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{BOH}] + [\text{OH}^-]$

Dalla 3) si ha $[\text{BOH}] = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{K_b}$ sostituendo in questa $K_b = \frac{K_w}{K_i}$ e $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

$[\text{B}^+] = C_s - [\text{BOH}]$ si ottiene: $[\text{BOH}] = \frac{K_i C_s}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_i}$

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

Questa equazione di III° grado è identica alla soluzione esatta degli acidi deboli, e quindi trascurando $[\text{OH}^-]$ rispetto ad $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si ha la formula risolutiva di II° grado per gli acidi deboli

Tabella 2 - Valori di pH relativi all'aggiunta di $NaOH$ ad 1 litro di soluzione $0,1 N$ di $HClO$ ($25\text{ }^{\circ}C$ e volume \sim costante; v. nota 30).

Equivalenti $NaOH$ aggiunti	pH (calcolato)	Specie presenti nella soluzione
0	4,22	acido debole
0,02	6,83	acido debole + suo sale con base forte
0,04	7,26	
0,06	7,61	
0,08	8,03	
0,10	10,21	punto di equivalenza: sale proveniente da acido debole e base forte (idrolisi)
0,12	12,35	sale dell'acido debole + base forte
0,14	12,60	
0,16	12,78	
0,18	12,90	
0,20	13,00	
0,30	13,30	
0,40	13,50	

Figura 1 (ripetuta) - Titolazione di 1000 cc di $HCl 10^{-2} N$ con $NaOH$.

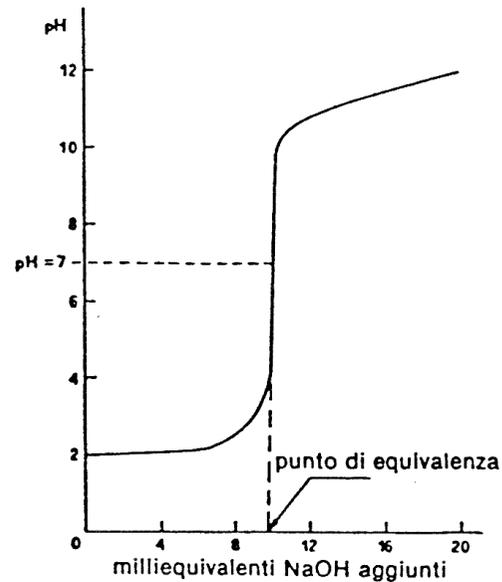
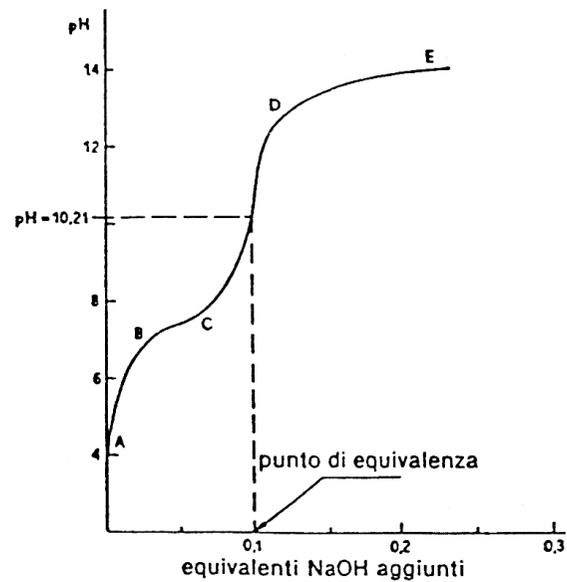
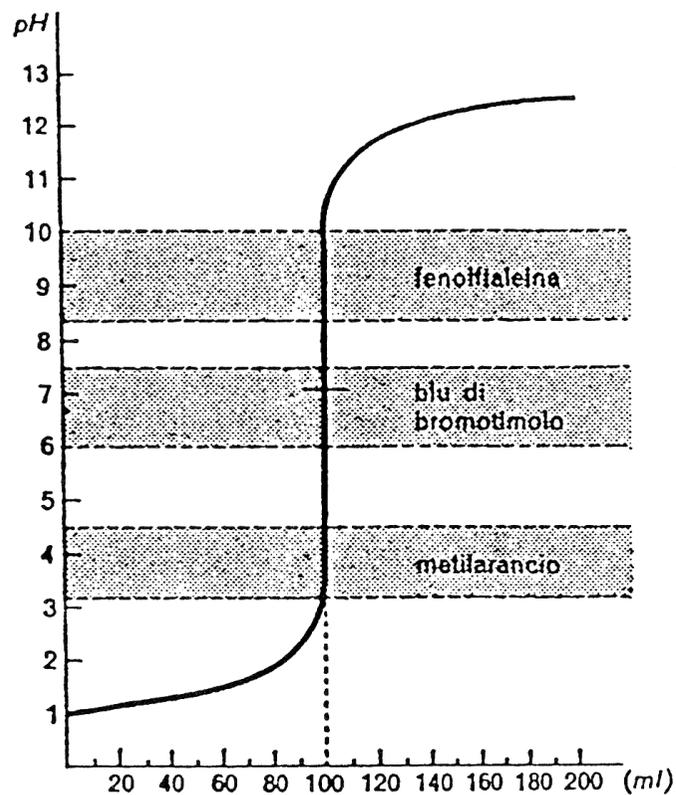


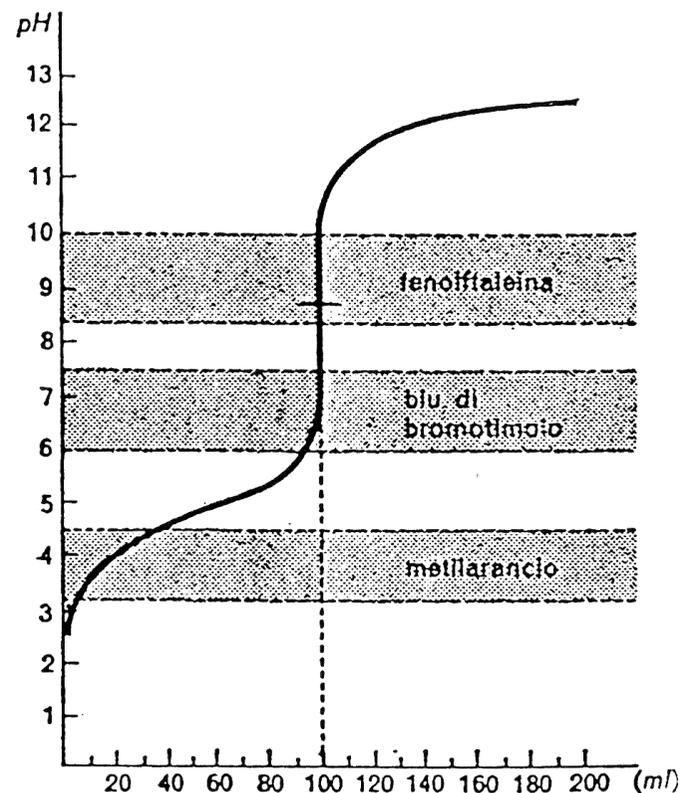
Figura 2 - Titolazione di 1000 cc di $HClO 10^{-1} N$ con $NaOH$.





Volume di soluzione di NaOH 0,1 M addizionato

Fig. A



Volume di soluzione di NaOH 0,1 M addizionato

Fig. B

Fig. A — Variazione del pH nella titolazione di 100 ml di una soluzione di HCl 0,1 M con una soluzione di NaOH 0,1 M. Le fascie grige corrispondono agli intervalli di viraggio degli indicatori citati.

Fig. B — Variazione del pH nella titolazione di 100 ml di una soluzione di CH_3COOH 0,1 M con una soluzione di NaOH 0,1 M. Le fascie grige hanno lo stesso significato che nella figura precedente.