

## Calcolo del pH

- pH per acidi e basi forti

gli acidi e le basi forti in acqua sono completamente dissociati → la concentrazione degli ioni  $H^+$  (per gli acidi) e degli ioni  $OH^-$  (per le basi) risultano uguali alla concentrazione iniziale

- Calcolare il pH di una soluzione  $10^{-2}$  M di HCl

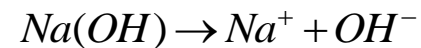
l'acido cloridrico è un acido forte → è completamente dissociato in  $10^{-2}$  mol/l di ioni  $H^+$  e  $10^{-2}$  mol/l di ioni  $Cl^-$



$$pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-2} = 2$$

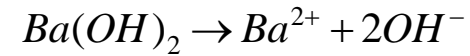
- Calcolare il pH di una soluzione  $3 \cdot 10^{-5}$  M di NaOH

l'idrossido di sodio è una base forte e quindi completamente dissociato in  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/l di ioni  $OH^-$  e  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/l di ioni  $Na^+$



$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log[OH^-]) = 14 - (-\log 3 \cdot 10^{-5}) = 14 - 4.52 = 9.48$$

- Calcolare il pH di una soluzione  $5 \cdot 10^{-4}$  M di  $Ba(OH)_2$



l'idrossido di bario si dissocia completamente in uno ione  $Ba^{2+}$  e 2 ioni  $OH^-$

la concentrazione finale degli ioni  $OH^-$  sarà doppia della concentrazione iniziale dell'idrossido e pari a  $10^{-3}$  mol/l

$$-\log_{10}([H^+][OH^-]) = -\log_{10}(10^{-14})$$

$$-\log_{10}[H^+] - \log_{10}[OH^-] = pH + pOH = 14$$

la concentrazione degli ioni  $H^+$  sarà quindi pari a  $10^{-11}$   $\rightarrow$  pH = 11

- pH in soluzioni molto diluite di acidi (e basi) forti

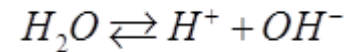
calcolare il pH di una soluzione  $10^{-7}$  M di HCl

il pH dovrebbe essere pari a 7

$$pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

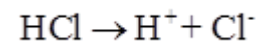
può una soluzione che contiene un acido forte (per quanto molto diluito) essere **neutra**?

$[H^+] < 10^{-6}$  M  $\rightarrow$  **NON** si possono trascurare gli ioni  $H^+$  che provengono dalla dissociazione dell'acqua

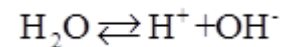


per l'acqua pura  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  mol/l

consideriamo i due equilibri e sommiamo i 2 contributi di  $[H^+]$



l'acido forte è completamente dissociato



l'acqua, in presenza dei  $10^{-7}$  ioni  $H^+$  provenienti dall'acido, sposta il suo equilibrio verso sinistra, in risposta all'aumentata concentrazione di uno dei suoi prodotti di reazione ( $H^+$ )

- Indichiamo con X gli ioni  $OH^- = H^+$  provenienti dalla dissociazione dell'acqua

gli ioni  $H^+$  complessivamente in soluzione saranno:

X ioni provenienti dall'acqua +  $10^{-7}$  ioni provenienti dall'acido

queste concentrazioni devono soddisfare il prodotto ionico dell'acqua

$$K_w = 10^{-14} = [H^+][OH^-] = (X + 10^{-7})X$$

risolvendo l'equazione

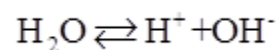
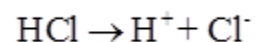
$$X = [OH^-] = 6.18 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$[H^+] = X + 10^{-7} = 1.62 \times 10^{-7}$$

e quindi

$$pH = -\log_{10} [H^+] = -\log_{10} [1.62 \cdot 10^{-7}] = 6.79$$

Lo stesso risultato poteva essere ottenuto impostando un sistema di due equazioni con incognite  $[OH^-]$  e  $[H^+]$



$$\begin{cases} [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \\ [H^+] = [OH^-] + [Cl^-] \end{cases}$$

la prima equazione è la condizione di equilibrio per la reazione di dissociazione dell'acqua (**prodotto ionico**)

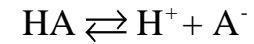
la seconda è la cosiddetta **condizione di elettroneutralità**: la soluzione deve essere complessivamente neutra e la somma delle cariche positive deve sempre essere pari alla somma delle cariche negative

$[Cl^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \rightarrow$  deriva dalla completa dissociazione dell'acido (forte)

- pH di Acidi (e basi) deboli

- acidi e basi deboli non sono completamente dissociati in soluzione acquosa
- è quindi necessario conoscere anche il valore della costante dell'equilibrio di dissociazione

per un generico acido monoprotico HA



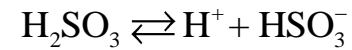
la costante di equilibrio o costante di dissociazione dell'acido (o kappa acida)  $k_a$

$$k_a = \frac{[\text{H}][\text{A}]}{[\text{HA}]}$$

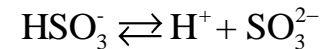
per gli acidi deboli poliprotici vi sono tante costanti di dissociazione quanti sono gli atomi di idrogeno dissociabili

- costante di prima dissociazione  $k_{a(1)}$
- costante di seconda dissociazione  $k_{a(2)}$
- ...

per l'acido solforoso a 25°C si ha



$$k_{a(I)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1.54 \cdot 10^{-2}$$



$$k_{a(II)} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 1.02 \cdot 10^{-7}$$

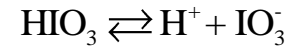
$$k_{a(II)} < k_{a(I)}$$

- l'acido cede più facilmente il primo ione H<sup>+</sup>
- il secondo ione H<sup>+</sup> deve abbandonare uno ione negativo ed è quindi trattenuto con maggior forza → si separa con maggior difficoltà
- il primo equilibrio di dissociazione è quindi più spostato verso destra del secondo
- tutti gli acidi deboli poliprotici presentano valori decrescenti per le costanti di dissociazione successive alla prima



Calcolare il pH ed il grado di dissociazione di una soluzione 1M e di una soluzione  $10^{-2}$  M di acido iodico ( $\text{HIO}_3$ )  $k_a = 1.7 \cdot 10^{-1}$

l'acido iodico è un acido debole e si dissocia secondo il seguente equilibrio



X = numero di mol/l di  $\text{HIO}_3$  che si dissociano

	iniziale	d'equilibrio
$[\text{HIO}_3]$	1	1 - X
$[\text{H}^+]$	0	X
$[\text{IO}_3^-]$	0	X

esprimiamo ora le concentrazioni di equilibrio, in funzione di X, in relazione con la  $k_a$

$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{IO}_3^-]}{[\text{HIO}_3]} = 1.7 \cdot 10^{-1} = \frac{X^2}{1 - X}$$



risolvendo rispetto ad X si ottiene (l'altra soluzione è negativa)

$$[H^+] = X = 3.36 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (3.36 \cdot 10^{-1}) = 0.473$$

come varia il pH diluendo la soluzione?

la concentrazione iniziale della soluzione è ora pari a  $10^{-2}$  mol/l

	iniziale	d'equilibrio
$[HIO_3]$	$10^{-2}$	$10^{-2} - X$
$[H^+]$	0	X
$[IO_3^-]$	0	X

$$k_a = \frac{[H^+][IO_3^-]}{[HIO_3]} = 1.7 \cdot 10^{-1} = \frac{X^2}{10^{-2} - X}$$

$$[H^+] = X = 9.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (9.47 \cdot 10^{-3}) = 2.02$$

- il pH è aumentato → la seconda soluzione è meno acida della prima

## approssimazioni

- quando la concentrazione di equilibrio degli ioni  $H^+$  è molto minore della concentrazione iniziale dell'acido
- l'acido sia debole ( $k_a$  bassa) e che la soluzione non sia eccessivamente diluita

$$\frac{C_{iniz}}{K_a} \geq 10^3$$

per un generico acido monoprotico HA



X = numero di mol/l di HA che si dissociano

	iniziale	d'equilibrio
[HA]	$C_{iniz}$	$C_{iniz} - X$
[H <sup>+</sup> ]	0	X
[A <sup>-</sup> ]	0	X

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{X^2}{C_{iniz} - X}$$

$X \ll C_{iniz} \rightarrow$  possiamo trascurare la X nella differenza a denominatore

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{X^2}{C_{iniz} - X} = \frac{X^2}{C_{iniz}}$$

$$k_a = \frac{X^2}{C_{iniz}} = \frac{[H^+]^2}{C_{iniz}}$$

$$[H^+]_{eq} = \sqrt{k_a \cdot C_{iniz}}$$

il ragionamento è analogo per  $K_b$  e  $[OH^-]$

## pH di acidi (e basi) deboli poliprotici

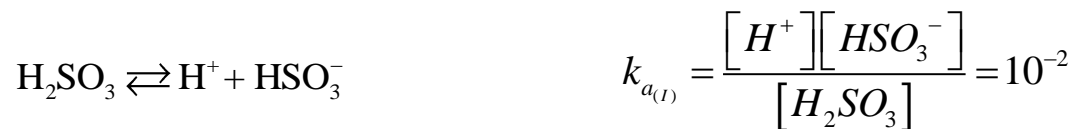
- più equilibri “contemporanei” di dissociazione
- ognuno caratterizzato da una propria costante di equilibrio
- sistemi di più equazioni

se le costanti di dissociazione successive alla prima presentano valori molto minori della prima → la concentrazione di equilibrio degli ioni  $H^+$  dipende in pratica solo dal primo equilibrio

calcolare il pH di una soluzione 0.5 M di acido solforoso ( $H_2SO_3$ ), sapendo che la costante di prima dissociazione è  $k_{a(I)} = 10^{-2}$

e la costante di seconda dissociazione vale  $k_{a(II)} = 2.6 \cdot 10^{-7}$

I due equilibri di dissociazione sono



$$\frac{K_{a(I)}}{K_{a(II)}} \geq 10^3$$

è possibile trattare gli equilibri separatamente → possiamo ritenere che gli ioni  $H^+$  prodotti dal secondo equilibrio siano trascurabili rispetto a quelli prodotti dal primo