

SOLUZIONI ACIDO-BASE

Sciogliete 3.00 mg di acido borico ($PM = 61.8$; $K_a = 5.81 \cdot 10^{-10}$) in 500.0 mL di acqua dentro un matraccio da 5.0 L, e portate a volume. Che pH ha la soluzione che avete preparato?

SOLUZIONI ACIDO-BASE

Sciogliete 3.00 mg di acido borico ($PM = 61.8$; $K_a = 5.81 \cdot 10^{-10}$) in 500.0 mL di acqua dentro un matraccio da 5.0 L, e portate a volume. Che pH ha la soluzione che avete preparato?

La prima cosa da fare è calcolare la concentrazione formale di H_3BO_3 dopo dissoluzione nel matraccio da 5.0 L:

$$\text{mol}(H_3BO_3) = \frac{3.0 \cdot 10^{-3}}{61.8} = 4.854 \cdot 10^{-5}$$

La concentrazione formale di H_3BO_3 nel matraccio da 5.0 L è:

$$F_{H_3BO_3} = \frac{4.854 \cdot 10^{-5}}{5.0} = 9.709 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

A questo punto è il momento di calcolare il pH della soluzione di un acido debole, ricordando che l'acido borico è un acido MOLTO debole.



L'equilibrio di interesse è quello rappresentato sopra. Dal momento che l'acido borico è un acido molto debole, non siamo autorizzati a trascurare il contributo all'acidità della soluzione dato dal prodotto ionico dell'acqua:



$$K_a = \frac{x(1.0 \cdot 10^{-7} + x)}{\text{F} - x} \Rightarrow x^2 + (K_a + 1.0 \cdot 10^{-7})x - K_a\text{F} = 0$$

$$x = \frac{-(K_a + 1.0 \cdot 10^{-7}) + \sqrt{(K_a + 1.0 \cdot 10^{-7})^2 + 4K_a\text{F}}}{2} = 4.010 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = x + 1.0 \cdot 10^{-7} = 1.401 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 6.854$$

Omettendo il contributo del prodotto ionico dell'acqua si sarebbe ottenuto un pH di 7.126, chiaramente sbagliato dal momento che, per quanto debole, la dissoluzione di un acido non può dar luogo a un pH basico.

Soluzione 1M di CH₃COOH

$K_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$

Soluzione 1M di CH₃COOH

$$K_a = 1.76 * 10^{-5}$$

$$[CH_3COOH] = 1 - x$$

$$[H_3O^+] = x \text{ (trascurando il contributo della dissociazione dell'acqua)}$$

$$[CH_3COO^-] = x$$

$$K_a = x^2 / (1 - x) \approx x^2 / 1 \Rightarrow x = 4.19 * 10^{-3}$$

Soluzione $4.82 * 10^{-2}$ M di HCOOH

$$K_a = 1.77 * 10^{-4}$$

$$[HCOOH] = 4.82 * 10^{-2} - x$$

$$[H_3O^+] = x \text{ (trascurando il contributo della dissociazione dell'acqua)}$$

$$[HCOO^-] = x$$

$$K_a = x^2 / (4.82 * 10^{-2} - x) \approx x^2 / 4.82 * 10^{-2} \Rightarrow x = \mathbf{2.92 * 10^{-3} \text{ non pi\`u trascurabile!}}$$

Seconda approssimazione

$$K_a \approx x^2 / (4.82 * 10^{-2} - 2.92 * 10^{-3}) \Rightarrow x = 2.83 * 10^{-3}$$

Terza approssimazione

$$K_a \approx x^2 / (4.82 * 10^{-2} - 2.83 * 10^{-3}) \Rightarrow x = 2.83 * 10^{-3}$$

SOLUZIONI ACIDO-BASE POLIPROTICI

Soluzione $1.73 \cdot 10^{-1}$ M di H_2SO_4

$K_a = 1.20 \cdot 10^{-2}$

SOLUZIONI ACIDO-BASE POLIPROTICI

Soluzione $1.73 \cdot 10^{-1}$ M di H_2SO_4

$$K_a = 1.20 \cdot 10^{-2}$$

Prima dissociazione completa

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$$

$$[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+] = 1.73 \cdot 10^{-1}$$

Seconda dissociazione

$$[\text{HSO}_4^-] = 1.73 \cdot 10^{-1} - x$$

$$[\text{H}^+] = 1.73 \cdot 10^{-1} + x$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = x$$

$$K_a = x \cdot (1.73 \cdot 10^{-1} + x) / (1.73 \cdot 10^{-1} - x) \Rightarrow x = 1.06 \cdot 10^{-2}$$

SOLUZIONI ACIDO-BASE POLIPROTICI

Soluzione di H₂SO₄ a pH 1.4

$$K_a = 1.20 \cdot 10^{-2}$$

SOLUZIONI ACIDO-BASE POLIPROTICI

Soluzione di H₂SO₄ a pH 1.4

$$K_a = 1.20 * 10^{-2}$$

All'equilibrio: $[H^+] = 10^{-pH} = 3.77 * 10^{-2} = x + y$ (contributo della prima dissociazione + contributo della seconda dissociazione): **due incognite => due equazioni.**

Prima dissociazione completa

$$[H_2SO_4] = 0$$

$$[HSO_4^-] = [H^+] = x = C_i(H_2SO_4)$$

Seconda dissociazione

$$[HSO_4^-] = x - y$$

$$[H^+] = x + y = 3.77 * 10^{-2}$$

$$[SO_4^{2-}] = y$$

$$3.77 * 10^{-2} = x + y \Rightarrow y = 3.77 * 10^{-2} - x$$

$$K_a = [SO_4^{2-}][H^+] / [HSO_4^-] = y * 3.77 * 10^{-2} / (x - y)$$

$$\Rightarrow x = 3.03 * 10^{-2}$$

SOLUZIONI ACIDO-BASE POLIPROTICI

Soluzione di CO₂ a pH 4.05

$$K_{a1} = 4.30 \cdot 10^{-7} \quad K_{a2} = 5.61 \cdot 10^{-11}$$

SOLUZIONI ACIDO-BASE POLIPROTICI

Soluzione di CO₂ a pH 4.05

$$K_{a1} = 4.30 * 10^{-7} \quad K_{a2} = 5.61 * 10^{-11}$$

All'equilibrio: $[H^+] = 10^{-pH} = 8.91 * 10^{-5} = x + y$ (contributo della prima dissociazione + contributo della seconda dissociazione): **due incognite => due equazioni.**

- Per K molto diverse, le due dissociazioni possono considerarsi indipendenti tra loro.
- Vista la differenza tra i valori delle due K e il pH della soluzione, la seconda dissociazione risulta trascurabile

All'equilibrio $CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$

$$[HCO_3^-] = 8.91 * 10^{-5}$$

$$[H^+] = 8.91 * 10^{-5}$$

$$[CO_2] = x - 8.91 * 10^{-5}$$

$$K_{a1} = [HCO_3^-][H^+] / [CO_2] = (8.91 * 10^{-5})^2 / (x - 8.91 * 10^{-5}) \quad \Rightarrow x = 1.86 * 10^{-2}$$

Seconda dissociazione

$$[HCO_3^-] = 8.91 * 10^{-5} - y$$

$$[H^+] = 8.91 * 10^{-5} + y$$

$$[CO_3^{2-}] = y$$

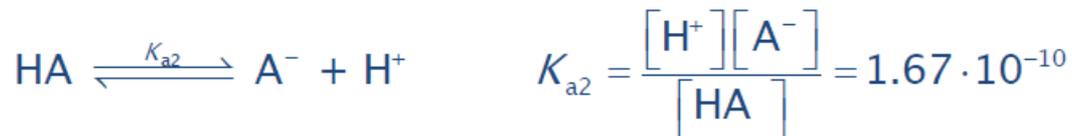
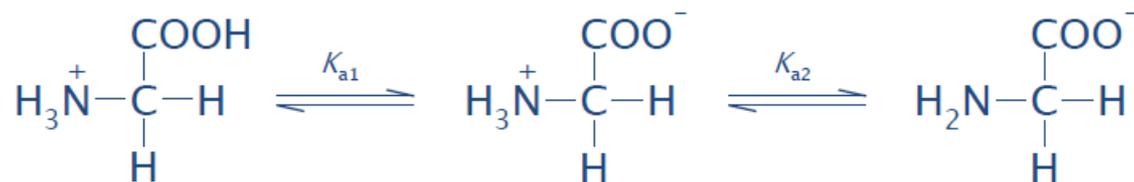
$$K_{a2} = [CO_3^{2-}][H^+] / [HCO_3^-] = y * (y + 8.91 * 10^{-5}) / (8.91 * 10^{-5} - y) \approx y$$

SOLUZIONI ACIDO-BASE POLIPROTICI: SPECIE ANFOTERE

Soluzione di glicina HA $5.00 \cdot 10^{-1}$ M

$$K_{a1} = 4.47 \cdot 10^{-3} \text{ (H}_2\text{A}^+)$$

$$K_{a2} = 1.67 \cdot 10^{-10} \text{ (HA)}$$



SOLUZIONI ACIDO-BASE POLIPROTICI: SPECIE ANFOTERE

Soluzione di glicina HA $5.00 \cdot 10^{-1}$ M

$$K_{a1} = 4.47 \cdot 10^{-3} \text{ (H}_2\text{A}^+)$$

$$K_{a2} = 1.67 \cdot 10^{-10} \text{ (HA)}$$



valida con buona approssimazione se le due K hanno diversi ordini di grandezza di differenza

$$K = [\text{H}_2\text{A}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]^2 = x^2 / (5.00 \cdot 10^{-1} - 2x)^2 \Rightarrow x = [\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-] = 9.65 \cdot 10^{-5}$$
$$\Rightarrow [\text{HA}] = 5.00 \cdot 10^{-1}$$

Calcolo del pH ?

$$K_{a1} = [\text{HA}][\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{A}^+] = x \cdot 5.00 \cdot 10^{-1} / 9.65 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log x = 6.064$$