

Lezione 14b. Acidi Deboli, Basi Deboli



*Soluzioni acquose di acidi deboli e basi deboli e
determinazione del pH di tali soluzioni: esempi illustrativi*

Acidi deboli

Per misurare quantitativamente la forza di un acido viene usato il valore della costante di equilibrio della reazione dell'acido con la base H_2O



Espressione della costante di equilibrio per la reazione dell'acido HA con l'acqua

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$



$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$



$$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = 7.2 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Equilibri di acidi deboli

Calcolare il pH e la concentrazione di tutte le sostanze all'equilibrio di una soluzione di AcOH 0.010 M



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$C_0 = 0.010 \text{ M} = [\text{AcOH}]_{eq} + [\text{AcO}^-]_{eq} \simeq [\text{AcOH}]_i \text{ Bilancio delle masse}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = [\text{AcO}^-]_{eq} + [\text{OH}^-]_{eq} \simeq [\text{AcO}^-]_{eq} = x \text{ Bilancio delle cariche}$$

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

Variabili: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$, $[\text{OH}^-]_{eq}$, $[\text{AcO}^-]_{eq}$, $[\text{AcOH}]_{eq}$

Equilibri di Acidi Deboli

Poiché $[H_3O^+]_{eq} \approx [AcO^-]_{eq}$

Assumendo che $[AcOH]_{eq} = C_0 - x \approx C_0$

$$K_a = \frac{x^2}{[AcOH]}$$

$$K = \frac{x^2}{[AcOH]_{eq}} = \frac{x^2}{C_0} = 1.76 \cdot 10^{-5} M; \quad x = \sqrt{K C_0}; \quad x = 4.2 \cdot 10^{-4} M$$

$$[H_3O^+]_{eq} = [AcO^-]_{eq} = 4.2 \times 10^{-4} M; \quad pH = 3.4$$

$$[AcOH]_{eq} = C_0 - x \approx C_0 = 0.010 M$$

$$[OH^-]_{eq} = K_w / [H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-14} M^2 / 4.2 \times 10^{-4} M = 2.4 \times 10^{-11} M$$

Acidi deboli, ricapitolando...



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Calcolare le concentrazioni all'equilibrio in una soluzione di AcOH a molarità nota

n moli di AcOH si dissociano formando n moli di AcO⁻ ed n moli di H₃O⁺

	Concentrazioni iniziali (M)	Concentrazioni all'equilibrio (M)
[AcO ⁻]	0	x
[H ₃ O ⁺]	1.0 · 10 ⁻⁷	x + 1.0 · 10 ⁻⁷
[AcOH]	C ₀	C ₀ - x

generalmente trascurabile

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Acidi deboli, ricapitolando...

$$K_a = \frac{[H_3O^+][AcO^-]}{[AcOH]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$x^2 + K_a x - K_a C_0 = 0$$

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} \quad \text{Se } C_0 = 0.010 \text{ M}$$

$$x = \frac{-1.8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{3.2 \cdot 10^{-10} + 7.2 \cdot 10^{-7}}}{2} \quad x = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[AcO^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq} = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[AcOH]_{eq} = (1.0 \cdot 10^{-2} - 4.2 \cdot 10^{-4}) \text{ M} \cong 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 4.2 \cdot 10^{-4} = 3.4$$

Quando è possibile trascurare la x rispetto a C_0 ?

Quando $C_0 - x \approx C_0$?

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2}$$

$x \ll C_0$ allora $K_a^2 \ll 4K_a C_0$

$$x = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{K_a C_0} \approx \sqrt{K_a C_0}$$

$C_0 - x \cong C_0$ si verifica con:

- Bassi valori di K***
- Elevate concentrazioni iniziali***
- Poche cifre significative***

$$K_a \ll C_0: K_a \leq 10^{-5} \text{ M}, C_0 \geq 10^{-3} \text{ M}$$

Calcolare le concentrazioni all'equilibrio in una soluzione 0.000100 M di AcOH



Iniziali: C_0 10^{-7} 0

Equilibrio: $C_0 - x$ $x + 10^{-7}$ x

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

Caso 1: $[\text{AcOH}]_{\text{eq}} = C_0 - x \approx C_0 = 0.000100 \text{ M}$

$$K_a = \frac{x^2}{[\text{AcOH}]_{\text{eq}}} = \frac{x^2}{C_0} = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad x = \sqrt{K_a C_0}; \quad x = 4.20 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

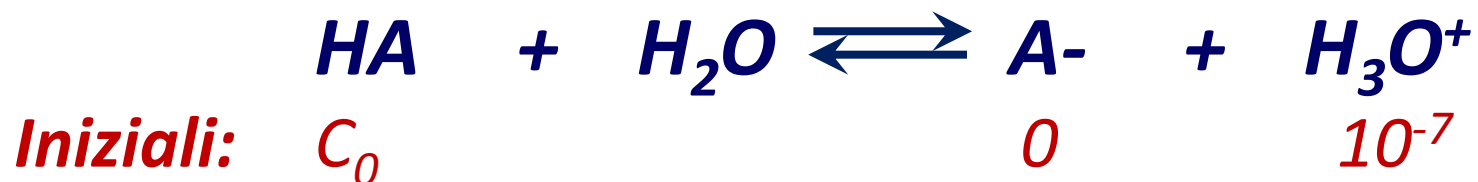
Da cui **pH = 4.38**

Caso 2: $[\text{AcOH}]_{\text{eq}} = C_0 - x \neq C_0$

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} = 3.31 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \text{ da cui } \text{pH} = 4.48$$

Grado di Dissociazione

Numero di molecole dissociate rispetto a quelle iniziali



$$\alpha = \frac{x}{C_0}$$



AcOH : $C_0 = 0.100 \text{ M}$
 $x = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$\alpha = \frac{1.35 \cdot 10^{-3} \text{ M}}{0.100 \text{ M}} = 1.35 \cdot 10^{-2}$$

Solo 1.35% delle molecole di AcOH si trasforma in AcO⁻

$C_0 = 0.010 \text{ M}$, $x = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, da cui $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-2}$

Il 4.2% delle molecole di AcOH si trasforma in AcO⁻

$C_0 = 0.00010 \text{ M}$, $x = 3.31 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, da cui $\alpha = 3.3 \cdot 10^{-1}$

Il 33% delle molecole di AcOH si trasforma in AcO⁻!

**Calcolare la concentrazione iniziale di HNO_2
per avere una soluzione a $\text{pH} = 2.50$**



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.50 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 3.16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

C_i

$$[\text{HNO}_2] = C_0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2^-] = 0 \text{ M}$$

C_e

$$[\text{HNO}_2] = (C_0 - 3.16 \cdot 10^{-3}) \text{ M}$$

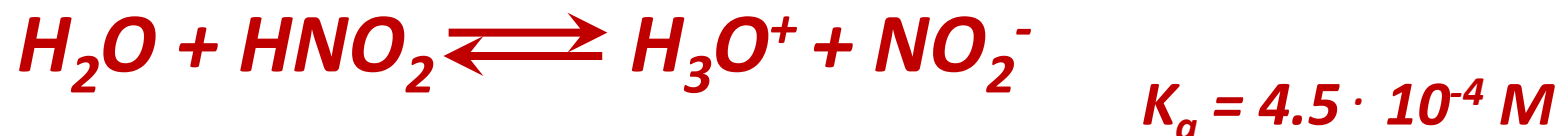
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2^-] = 3.16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \frac{(3.16 \cdot 10^{-3} \text{ M})(3.16 \cdot 10^{-3} \text{ M})}{(C_0 - 3.16 \cdot 10^{-3}) \text{ M}}$$

$$[\text{HNO}_2]_i = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Calcolare il pH di una Soluzione di HNO_2 0.150 M



C_i	C_e
$[\text{HNO}_2]_i = 0.150 \text{ M}$	$[\text{HNO}_2]_{eq} = (0.150 - x) \text{ M}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_i = 10^{-7} \text{ M}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = x \text{ M}$
$[\text{NO}_2^-]_i = 0 \text{ M}$	$[\text{NO}_2^-]_{eq} = x \text{ M}$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \frac{x^2}{(0.150 - x)}$$

$$x = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.1$$

**Calcolare la concentrazione iniziale di NH_3
per avere una soluzione a $\text{pH} = 11.11$**



$$\text{pH} = 11.11$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.74 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$K_b = 1.81 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00, \text{ quindi } \text{pOH} = 2.889$$

$$[\text{OH}^-]_{eq} = 1.288 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

C_i	C_e
$[\text{NH}_3] = C_0$	$[\text{NH}_3] = (C_0 - 1.288 \cdot 10^{-3}) \text{ M}$
$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$	$[\text{OH}^-] = 1.288 \cdot 10^{-3} \text{ M} = x$
$[\text{NH}_4^+] = 0 \text{ M}$	$[\text{NH}_4^+] = 1.288 \cdot 10^{-3} \text{ M} = x$

$$1.81 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{(1.288 \cdot 10^{-3}) (1.288 \cdot 10^{-3}) \text{ M}^2}{(C_0 - 1.288 \cdot 10^{-3}) \text{ M}}$$

$$C_0 = 0.0932 \text{ M}$$

Calcolare il pH di una soluzione 0.550 M di NH_3



$$K_b = 1.81 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$C_i \text{ (M)}$	$C_e \text{ (M)}$
$[\text{NH}_3] = 0.550$	$0.55 - x$
$[\text{NH}_4^+] = 0$	x
$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$	x

$$1.81 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \left(\frac{x^2}{0.55 - x} \right);$$

$$x = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$p\text{OH} = 2.49$$

$$p\text{H} = 11.51$$

$$C_0 - x \approx C_0 ?$$