

Comportamento di un acido forte monoprotico in soluzione (acquosa)

Acido forte monoprotico

Un acido forte monoprotico in acqua si dissocia completamente secondo la reazione:



A mescolamento avvenuto le specie chimiche presenti (oltre l' H_2O che rappresenta anche il solvente e la cui concentrazione si può considerare pressoché costante) sono: H_3O^+ , OH^- ed A^- .

Per la descrizione completa del sistema di queste specie in soluzione acquosa è sufficiente un sistema di 3 equazioni nelle 3 incognite (le specie suddette):

$$[A^-] = C \text{ (conservazione della massa)} \quad (2)$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \text{ (elettroneutralità della soluzione)} \quad (3)$$

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] \text{ (prodotto ionico dell'acqua, } K_w (25^\circ C) = 10^{-14}) \quad (4)$$

La maggior parte dei problemi dei corsi di Fondamenti di Chimica su questo argomento riguardano la determinazione del pH ($-\log [H_3O^+]$). Per questo motivo è spesso utile determinare un'equazione in funzione della sola incognita H_3O^+ combinando opportunamente le Eq. (2-4). Sostituendo l'espressione di $[OH^-]$ ottenuta dall' Eq. (4) e quella di $[A^-]$ ottenuta dall' Eq. (2) nell' Eq. (3), si ricava direttamente la seguente equazione di secondo grado in $[H_3O^+]$:

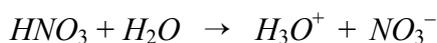
$$[H_3O^+] = K_w/[H_3O^+] + C \quad (5)$$

In specifiche condizioni tale equazione è suscettibile di due approssimazioni alternative che permettono l'immediata determinazione di $[H_3O^+]$. In particolare:

i) se $C \gg 10^{-7}$ mol/L, allora : $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + C$

questo risultato indica che $[H_3O^+]$ deriva essenzialmente dalla dissociazione dell'acido forte e si deve considerare trascurabile il contributo proveniente dall' autoprotolisi dell'acqua (pari, appunto a 10^{-7} mol/L), sempre presente in soluzione acquosa.

Es. 1 Determinare il pH di una soluzione 0,05 mol/L di HNO_3 .



Poiché: $C = 0,05$ mol/L $\gg 10^{-7}$ mol/L, allora: $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + C = 0,05$ mol/L

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(0,05) = 1,30$$

ii) se $C \ll 10^{-7}$ mol/L, allora : $[H_3O^+] = K_w/[H_3O^+] + \epsilon$, da cui: $[H_3O^+] = (K_w)^{1/2} = 10^{-7}$ mol/L

questo risultato indica che $[H_3O^+]$ deriva essenzialmente dall' autoprotolisi dell'acqua (pari, appunto a 10^{-7} mol/L), mentre il contributo proveniente dalla dissociazione dell'acido forte si deve considerare trascurabile.

Es. 2 Determinare il pH di una soluzione 10^{-10} mol/L di HNO_3 .



Poiché: $C = 10^{-10}$ mol/L $\ll 10^{-7}$ mol/L, allora: $[H_3O^+] = K_w/[H_3O^+] + \epsilon$, da cui:

$$[H_3O^+] = (K_w)^{1/2} = 10^{-7}$$
 mol/L

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(10^{-7}) = 7,00$$

Acido debole monoprotico

Un acido debole monoprotico in acqua si dissocia parzialmente secondo la reazione d'equilibrio:



A mescolamento avvenuto le specie chimiche presenti (oltre l' H_2O che rappresenta anche il solvente e la cui concentrazione si può considerare pressoché costante) sono: HA , H_3O^+ , OH^- ed A^- .

Per la descrizione completa del sistema di queste specie in soluzione acquosa dobbiamo impostare un sistema di 4 equazioni nelle 4 incognite (le specie suindicate):

$$[HA] + [A^-] = C \text{ (conservazione della massa)} \quad (7)$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \text{ (elettroneutralità della soluzione)}$$

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] \text{ (prodotto ionico dell'acqua, } K_w (25^\circ C) = 10^{-14})$$

$$K_a = [H_3O^+] [A^-]/[HA] \text{ (costante di ionizzazione dell'acido debole)} \quad (8)$$

Anche in questo caso è utile determinare l'equazione in funzione della sola incognita H_3O^+ combinando opportunamente le Eq. (3, 4, 7 ed 8). L'espressione di $[A^-]$ si ricava esplicitando ed uguagliando fra loro le due espressioni di $[HA]$ in Eq. (7) e (8):

$$\begin{aligned} [HA] &= C - [A^-] = [H_3O^+] [A^-]/K_a \\ C &= [H_3O^+] [A^-]/K_a + [A^-] = [A^-]([H_3O^+]/K_a + 1) = [A^-]\{([H_3O^+] + K_a)/K_a\} \\ [A^-] &= CK_a / ([H_3O^+] + K_a) \end{aligned} \quad (9)$$

L'equazione finale (di terzo grado) in $[H_3O^+]$ si ottiene sostituendo nell' Eq. (3) l'espressione di $[OH^-]$ ottenuta dall' Eq. (4) ($[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$) e quella di $[A^-]$ ottenuta in Eq. (9):

$$[H_3O^+] = K_w/[H_3O^+] + CK_a / ([H_3O^+] + K_a) \quad (10)$$

In specifiche condizioni tale equazione è suscettibile di due approssimazioni alternative che permettono di ridurre il grado dell'equazione permettendo una semplice determinazione di $[H_3O^+]$.

A differenza del caso precedente (acido forte monoprotico) in questo caso il confronto è fra il valore di K_a (univocamente determinato per ciascun acido a $25^\circ C$) ed il valore 10^{-7} .

In particolare:

$$\text{i) se } K_a \gg 10^{-7}, \text{ allora : } [H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + CK_a / ([H_3O^+] + K_a) \quad (11)$$

questo risultato indica che si deve considerare trascurabile il contributo di $[OH^-]$ rispetto a quello di $[H_3O^+]$, che deriva essenzialmente dalla dissociazione dell'acido debole (trascurando il contributo proveniente dall' autoprotolisi dell'acqua pari, appunto a 10^{-7} mol/L. Ciò implica che in queste condizioni (e solo in queste) $[H_3O^+] = [A^-]$.

Dall'Eq. (11), di secondo grado in $[H_3O^+]$, con semplici passaggi si ottiene la seguente equazione:

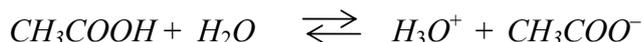
$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - CK_a = 0 \quad (12)$$

la cui soluzione accettabile (scartando la radice negativa) è: $[H_3O^+] = -K_a/2 + \{(K_a/2)^2 + CK_a\}^{1/2}$

Osservando attentamente gli addendi sotto radice quadrata nell'espressione della soluzione dell'Eq. (12) si nota che quest'ultima può essere ulteriormente semplificata se $(K_a/2)^2 \ll CK_a$:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a}{2} + \left\{ \left(\frac{K_a}{2} \right)^2 + CK_a \right\}^{1/2} = (CK_a)^{1/2}$$

Es. 3 Determinare il pH di una soluzione 0,1 mol/L di CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).



Poiché: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \gg 10^{-7}$, allora: $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - CK_a = 0$

Inoltre $(K_a/2)^2 \ll CK_a$, essendo: $(K_a/2)^2 = (1,8 \cdot 10^{-5}/2)^2 = 8,1 \cdot 10^{-11}$; $CK_a = 0,1 \times 1,8 \cdot 10^{-5} = 1,8 \cdot 10^{-6}$

Quindi: $[\text{H}_3\text{O}^+] = (CK_a)^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-6})^{1/2} = 1,34 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $\text{pH} = -\log(1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,87$

Es. 4 Determinare il pH di una soluzione 0,5 mol/L di un acido debole monoprotico HA avente $\alpha = 0,05$.

Supponendo $K_a \gg 10^{-7}$ ciò comporterebbe $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg 10^{-7}$. Secondo quanto precedentemente affermato: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = C\alpha = 0,5$ (mol/L) $\times 0,05 = 0,025$ mol/L $\gg 10^{-7}$ (supposizione esatta)
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,025) = 1,60$

ii) se $K_a \ll 10^{-7}$ mol/L, ma $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10^{-7}$ mol/L.

Riassumendo possiamo scrivere: $K_a \ll 10^{-7}$ mol/L $\leq [\text{H}_3\text{O}^+]$, per cui nella somma a denominatore dell'Eq. (10) trascuriamo K_a rispetto a $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

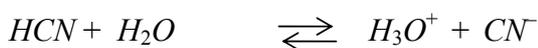
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] + CK_a / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a) \approx K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] + CK_a / ([\text{H}_3\text{O}^+])$$

da cui attraverso semplici passaggi :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_w - CK_a = 0 \quad \text{da cui: } [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_w + CK_a)^{1/2}$$

Se inoltre $CK_a \gg K_w$ la soluzione si semplifica ulteriormente nel modo seguente: $[\text{H}_3\text{O}^+] = (CK_a)^{1/2}$

Es. 5 Determinare il pH di una soluzione 1,0 $\cdot 10^{-3}$ mol/L di HCN ($K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$).



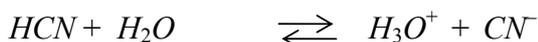
Poiché: $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10} \ll 10^{-7}$, allora: $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_w - CK_a = 0$, da cui:

essendo $CK_a = 10^{-3} \times 4,9 \cdot 10^{-10} = 4,9 \cdot 10^{-13}$; $K_w = 10^{-14}$, per cui non sono lecite ulteriori approssimazioni e di risolve l'equazione di secondo grado incompleta:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_w + CK_a)^{1/2} = (0,1 \cdot 10^{-13} + 4,9 \cdot 10^{-13})^{1/2} = (5,0 \cdot 10^{-13})^{1/2} = 7,07 \cdot 10^{-6}$$
 mol/L

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(7,07 \cdot 10^{-6}) = 5,15$$

Es. 6 Determinare il pH di una soluzione 0,02 mol/L di HCN ($K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$).



Poiché: $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10} \ll 10^{-7}$, allora: $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_w - CK_a = 0$, da cui:

Inoltre $CK_a \gg K_w$, essendo $CK_a = 0,02 \times 4,9 \cdot 10^{-10} = 9,8 \cdot 10^{-12}$; $K_w = 10^{-14}$, per cui

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_w + CK_a)^{1/2} \approx (CK_a)^{1/2} = (9,8 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 3,13 \cdot 10^{-6}$$
 mol/L

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3,13 \cdot 10^{-6}) = 5,50$$

Base forte monoprotica

Una base forte monoprotica in acqua si dissocia completamente secondo la reazione:



A mescolamento avvenuto le specie chimiche presenti (oltre l' H_2O che rappresenta anche il solvente e la cui concentrazione si può considerare pressoché costante) sono: H_3O^+ , OH^- ed B^+ .

Per la descrizione completa del sistema di queste specie in soluzione acquosa è sufficiente un sistema di 3 equazioni nelle 3 incognite (le specie suddette):

$$[B^+] = C \text{ (conservazione della massa)} \quad (14)$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [B^+] \text{ (elettroneutralità della soluzione)} \quad (15)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \text{ (prodotto ionico dell'acqua, } K_w(25^\circ C) = 10^{-14})$$

Essendo in presenza di una base l'equazione può essere espressa in funzione della incognita OH^- (in eccesso rispetto ad H_3O^+) combinando opportunamente le Eq. (4, 14 e 15). Sostituendo l'espressione di $[H_3O^+]$ ottenuta dall' Eq. (4) e quella di $[B^+]$ ottenuta dall' Eq. (14) nell' Eq. (15), si ricava direttamente la seguente equazione di secondo grado in $[OH^-]$:

$$[OH^-] = K_w/[OH^-] + C \quad (16)$$

In specifiche condizioni tale equazione è suscettibile di due approssimazioni alternative che permettono l'immediata determinazione di $[H_3O^+]$. In particolare:

i) se $C \gg 10^{-7}$ mol/L, allora : $[OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + C$

questo risultato indica che $[OH^-]$ deriva essenzialmente dalla dissociazione della base forte e si deve considerare trascurabile il contributo proveniente dall' autoprotolisi dell'acqua (pari, appunto a 10^{-7} mol/L), sempre presente in soluzione acquosa.

Es. 7 Determinare il pH di una soluzione 0,002 mol/L di NaOH.



Poiché: $C = 0,002$ mol/L $\gg 10^{-7}$ mol/L, allora: $[OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + C = 0,002$ mol/L

$$pH = -\log(K_w/[OH^-]) = -\log(10^{-14}/0,002) = 11,30$$

ii) se $C \ll 10^{-7}$ mol/L, allora : $[OH^-] = K_w/[OH^-] + \epsilon$, da cui: $[OH^-] = (K_w)^{1/2} = 10^{-7}$ mol/L

questo risultato indica che $[OH^-]$ deriva essenzialmente dall' autoprotolisi dell'acqua (pari, appunto a 10^{-7} mol/L), mentre il contributo proveniente dalla dissociazione dell'acido forte si deve considerare trascurabile.

Es. 8 Determinare il pH di una soluzione 10^{-10} mol/L di KOH.



Poiché: $C = 10^{-10}$ mol/L $\ll 10^{-7}$ mol/L, allora: $[OH^-] = K_w/[OH^-] + \epsilon$, da cui:

$$[OH^-] = (K_w)^{1/2} = 10^{-7}$$
 mol/L

$$pH = -\log(K_w/[OH^-]) = -\log(10^{-14}/10^{-7}) = 7,00$$

Base debole monoprotica

Una base debole monoprotica in acqua si dissocia parzialmente secondo la reazione d'equilibrio:



A mescolamento avvenuto le specie chimiche presenti (oltre l' H_2O che rappresenta anche il solvente e la cui concentrazione si può considerare pressoché costante) sono: BOH , H_3O^+ , OH^- ed B^+ .

Per la descrizione completa del sistema di queste specie in soluzione acquosa dobbiamo impostare un sistema di 4 equazioni nelle 4 incognite (le specie suindicate):

$$[BOH] + [B^+] = C \text{ (conservazione della massa)} \quad (18)$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [B^+] \text{ (elettroneutralità della soluzione)}$$

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] \text{ (prodotto ionico dell'acqua, } K_w (25^\circ C) = 10^{-14})$$

$$K_b = [B^+] [OH^-] / [BOH] \text{ (costante di ionizzazione della base debole)} \quad (19)$$

Analogamente a quanto fatto nel caso di un acido debole si esprime l'equazione in funzione della sola incognita OH^- combinando opportunamente le Eq. (4, 15, 18 ed 19). L'espressione di $[B^+]$ si ricava esplicitando ed uguagliando fra loro le due espressioni di $[BOH]$ in Eq. (18) e (19):

$$\begin{aligned} [BOH] &= C - [B^+] = [OH^-] [B^+] / K_b \\ C &= [OH^-] [B^+] / K_b + [B^+] = [B^+] ([OH^-] / K_b + 1) = [B^+] \{ ([OH^-] + K_b) / K_b \} \\ [B^+] &= CK_b / ([OH^-] + K_b) \end{aligned} \quad (20)$$

L'equazione finale (di terzo grado) in $[OH^-]$ si ottiene sostituendo nell' Eq. (15) l'espressione di $[H_3O^+]$ ottenuta dall' Eq. (4) ($[H_3O^+] = K_w / [OH^-]$) e quella di $[B^+]$ ottenuta in Eq. (20):

$$[OH^-] = K_w / [OH^-] + CK_b / ([OH^-] + K_b) \quad (21)$$

Si possono effettuare due approssimazioni alternative che particolari condizioni sono soddisfatte, permettendo di ridurre il grado dell'equazione e di ricavare in modo semplice il valore di $[OH^-]$.

Il confronto, analogamente al caso di un acido debole, è fra il valore di K_b (univocamente determinato per ciascuna base a $25^\circ C$) ed il valore 10^{-7} .

In particolare:

$$i) \text{ se } K_b \gg 10^{-7}, \text{ allora : } [OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + CK_b / ([OH^-] + K_b) \quad (22)$$

questo risultato indica che si deve considerare trascurabile il contributo di $[H_3O^+]$ rispetto a quello di $[OH^-]$, che deriva essenzialmente dalla dissociazione della base debole (trascurando il contributo proveniente dall' autoprotolisi dell'acqua pari, appunto a 10^{-7} mol/L. Ciò implica che in queste condizioni (e solo in queste) $[OH^-] = [B^+]$.

Dall'Eq. (22), di secondo grado in $[OH^-]$, con semplici passaggi si ottiene la seguente equazione:

$$[OH^-]^2 + K_b [OH^-] - CK_b = 0 \quad (23)$$

la cui soluzione accettabile (scartando la radice negativa) è: $[OH^-] = -K_b/2 + \{ (K_b/2)^2 + CK_b \}^{1/2}$

Osservando attentamente gli addendi sotto radice quadrata nell'espressione della soluzione dell'Eq. (12) si nota che quest'ultima può essere ulteriormente semplificata se $(K_b/2)^2 \ll CK_b$:

$$[OH^-] = \frac{-K_b}{2} + \{ (K_b/2)^2 + CK_b \}^{1/2} = (CK_b)^{1/2}$$

Es. 9 Determinare il pH di una soluzione 0,5 mol/L di NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).



Poiché: $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} \gg 10^{-7}$, allora: $[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - CK_b = 0$

Inoltre $(K_b/2)^2 \ll CK_b$, essendo: $(K_b/2)^2 = (1,8 \cdot 10^{-5}/2)^2 = 8,1 \cdot 10^{-11}$; $CK_b = 0,5 \times 1,8 \cdot 10^{-5} = 9,0 \cdot 10^{-6}$

Quindi: $[OH^-] = (CK_b)^{1/2} = (9,0 \cdot 10^{-6})^{1/2} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $pH = -\log(10^{-14}/3,0 \cdot 10^{-3}) = 11,48$

Es. 10 Determinare la costante di ionizzazione ed il pH di una soluzione 0,001 mol/L di una base debole monoprotica avente $\alpha = 0,125$.

Supponendo a priori $K_b \gg 10^{-7}$ ciò comporterebbe $[OH^-] \gg 10^{-7}$. A posteriori bisognerà verificare la bontà dell'approssimazione fatta. Secondo quanto precedentemente affermato:

$[B^+] = [OH^-] = C\alpha = 0,001 \text{ (mol/L)} \times 0,125 = 0,000125 \text{ mol/L} \gg 10^{-7}$ (supposizione esatta).

$[BOH] = C(1-\alpha)$; $K_b = C\alpha^2/(1-\alpha) = 0,001(0,125)^2/(0,875) = 1,78 \cdot 10^{-5}$

$pH = -\log(10^{-14}/1,25 \cdot 10^{-4}) = 10,10$

ii) se $K_b \ll 10^{-7} \text{ mol/L}$, ma $[OH^-] \geq 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Riassumendo possiamo scrivere: $K_b \ll 10^{-7} \text{ mol/L} \leq [OH^-]$, per cui nella somma a denominatore dell'Eq. (21) trascuriamo K_b rispetto a $[OH^-]$:

$$[OH^-] = K_w/[OH^-] + CK_b / ([OH^-] + K_b) \approx K_w/[OH^-] + CK_b / [OH^-]$$

da cui attraverso semplici passaggi :

$$[OH^-]^2 - K_w - CK_b = 0 \text{ da cui: } [OH^-] = (K_w + CK_b)^{1/2}$$

Se inoltre $CK_b \gg K_w$ la soluzione si semplifica ulteriormente nel modo seguente: $[OH^-] = (CK_b)^{1/2}$

Es. 11 Determinare il pH di una soluzione 0,2 mol/L di piridina, C_5H_5N ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-9}$).



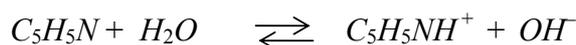
Poiché: $K_b = 1,7 \cdot 10^{-9} \ll 10^{-7}$, allora: $[OH^-]^2 - K_w - CK_b = 0$, da cui: $[OH^-] = (K_w + CK_b)^{1/2}$

Inoltre $CK_b \gg K_w$, essendo $CK_b = 0,2 \times 1,7 \cdot 10^{-9} = 3,4 \cdot 10^{-10}$; $K_w = 10^{-14}$, per cui

$[OH^-] = (K_w + CK_b)^{1/2} \approx (CK_b)^{1/2} = (3,4 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(10^{-14}/1,84 \cdot 10^{-5}) = 9,26$

Es. 12 Determinare il pH di una soluzione 10^{-4} mol/L di piridina, C_5H_5N ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-9}$).



Poiché: $K_b = 1,7 \cdot 10^{-9} \ll 10^{-7}$, allora: $[OH^-]^2 - K_w - CK_b = 0$,

Essendo $CK_b = 10^{-4} \times 1,7 \cdot 10^{-9} = 1,7 \cdot 10^{-13}$; $K_w = 10^{-14}$, per cui non sono lecite ulteriori approssimazioni e si risolve l'equazione di secondo grado incompleta:

da cui: $[OH^-] = (K_w + CK_b)^{1/2} = (10^{-14} + 1,7 \cdot 10^{-13})^{1/2} = 1,082 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(10^{-14}/1,025 \cdot 10^{-7}) = 7,03$