

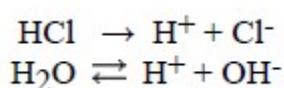
# pH di Acidi e Basi Forti Molto Diluiti

## Come si calcola il pH di acidi e basi forti molto diluiti

Proviamo a determinare il pH di una soluzione di HCl avente una concentrazione  $10^{-7}$  mol/l. Applicando il ragionamento visto per il calcolo del pH di acidi forti, la soluzione dovrebbe avere  $\text{pH} = 7$ . Si arriva al risultato paradossale che una soluzione che contiene un acido ha un pH neutro!

**In effetti nei casi in cui la concentrazione dell'acido  $C_A$  scende sotto  $10^{-6}$  mol/l, non è più possibile trascurare, nel calcolo del pH, gli ioni  $\text{H}^+$  provenienti dalla dissociazione dell'acqua.**

In questi casi vanno considerati entrambi gli equilibri:



L'acido forte è completamente dissociato e quindi la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  provenienti da esso è pari a  $10^{-7}$  mol/l.

La concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  provenienti dall'acqua però non è  $10^{-7}$  M in quanto l'acqua, in risposta all'aumentata concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  da parte dell'acido, sposta il suo equilibrio verso sinistra (principio di Le Châtelier) contribuendo ad un apporto di ioni  $\text{H}^+$  minore di  $10^{-7}$  mol/l.

Indicando con  $x$  la concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  provenienti dalla dissociazione dell'acqua, la concentrazione totale degli ioni  $\text{H}^+$  presenti in soluzione è data dalla somma tra la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  provenienti dall'acido debole ( $10^{-7}$  M) e la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  provenienti dall'acido ( $x$ ). Pertanto:

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

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

Siccome tali concentrazioni devono soddisfare il prodotto ionico dell'acqua, possiamo scrivere:

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = (x + 10^{-7}) \cdot x$$

Risolvendo in  $x$  l'equazione di secondo grado, si ottiene:

$$x = 6,18 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Per cui:

$$[\text{H}^+] = x + 10^{-7} = 6,18 \cdot 10^{-8} + 10^{-7} = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Da cui:

$$\text{pH} = 6,79$$

## Calcolo pH di acidi e basi forti molto diluiti: metodo comune

Allo stesso risultato si poteva arrivare impostando il seguente sistema a due equazioni e due incognite ( $[H^+]$  e  $[OH^-]$ ):

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

La prima equazione del sistema è l'equazione del prodotto ionico dell'acqua. La seconda equazione è il "**bilancio di carica**" che si ricava applicando il **principio di elettroneutralità**: la concentrazione totale delle cariche positive deve essere uguale alla concentrazione totale delle cariche negative.

Si osservi che  $[Cl^-]$  non è un'incognita in quanto deriva dalla completa dissociazione dell'acido e nel nostro caso vale  $10^{-7}$  mol/l.

Per un generico acido di concentrazione  $C_A$ , vale quindi:

$$[Cl^-] = C_A$$

In tali casi, il sistema a due equazioni e due incognite diventa:

$$\begin{cases} [H^+] \cdot [OH^-] = k_w \\ [H^+] = [OH^-] + C_A \end{cases}$$

Ricavando  $[OH^-]$  dalla prima equazione e sostituendolo nella seconda, si ha:

$$[H^+] = \frac{k_w}{[H^+]} + C_A$$

e, riordinando:

$$[H^+]^2 - C_A [H^+] - k_w = 0$$

Risolvendo l'equazione di secondo grado rispetto all'incognita  $[H^+]$ , si ha:

$$[H^+] = \frac{\sqrt{C_A^2 + 4K_w} + C_A}{2}$$

Dalla quale, nota la concentrazione  $C_A$  dell'acido, è possibile determinare il pH di un acido forte molto diluito. In questo caso:  $[H^+] = 1.62 \cdot 10^{-7}$  cioè  $pH = 6,79$

## Determinazione del pH di una base forte molto diluita

Per una base forte molto diluita di concentrazione  $C_B$  ( $C_B < 10^{-6}M$ ), il sistema di equazioni è il seguente:

$$\begin{cases} [H^+] \cdot [OH^-] = k_w \\ [H^+] + C_B = [OH^-] \end{cases}$$

Esplicitando  $[OH^-]$  dalla prima equazione e sostituendolo nella seconda, si ha:

$$\begin{aligned} [H^+] + C_B &= \frac{k_w}{[H^+]} \\ [H^+]^2 + C_B [H^+] - k_w &= 0 \end{aligned}$$

Risolvendo l'equazione di secondo grado rispetto all'incognita  $[H^+]$ , si ha:

$$[H^+] = \frac{\sqrt{C_B^2 + 4K_w} - C_B}{2}$$

Dalla quale, nota la concentrazione  $C_B$  della base, è possibile determinare il pH di una base forte molto diluita.

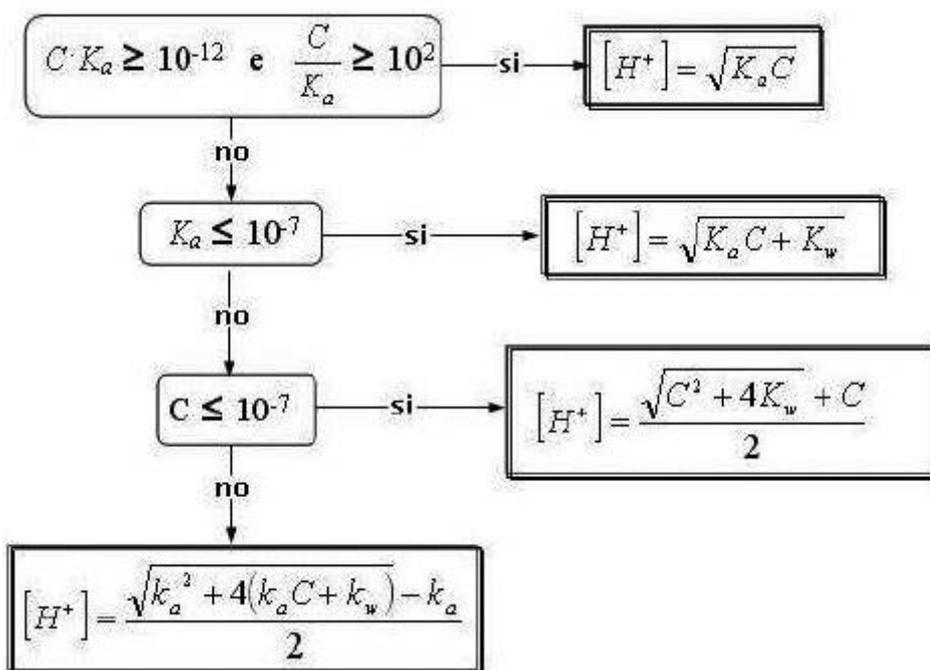
### NOTA 1

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

## Riassumendo su Come si calcola il pH di acidi e basi molto diluiti e/o molto deboli

Quando si vuole determinare il pH di un acido debole molto diluito e/o molto debole, non è più possibile anche in questo caso trascurare la concentrazione degli ioni  $H^+$  provenienti dalla dissociazione dell'acqua. Nello schema seguente vengono riportate le quattro formule utili per il calcolo della concentrazione degli ioni  $H^+$  in funzione di  $K_a$  e di  $C$ :



Nell'ordine:

acido debole

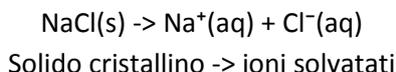
acido molto debole ( $K_a \leq 10^{-7}$  e  $C \cdot K_a < 10^{-12}$ )

acido debole molto diluito ( $K_a > 10^{-7}$  e  $C \leq 10^{-7}$ )

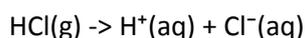
acido debole con  $K_a > 10^{-7}$ ;  $C > 10^{-7}$ ;  $C/K_a < 10^2$

## DISSOCIAZIONE e IONIZZAZIONE (e relative costanti di...)

Avviene **dissociazione** ionica quando un composto solido, una volta immerso in acqua, “perde” la sua struttura cristallina per dare luogo a ioni solvatati:



Si parla più correttamente di **ionizzazione** quando i composti molecolari, una volta introdotti in acqua, danno luogo a ioni di carica opposta che non esistevano prima della reazione:



Il cloruro di sodio NaCl è un composto ionico, nel quale ioni di segno opposto si attraggono e si mantengono uniti per mezzo di legami ionici. Immersi in acqua (solvente polare) i singoli ioni vengono “circondati” dalle molecole di acqua attratte dalle cariche elettriche degli ioni e si separano. Questo processo è detto **dissociazione ionica**: ioni già esistenti vengono separati tra loro.

L'acido cloridrico HCl, invece, non è un composto ionico; tuttavia, le sue molecole hanno una loro polarità (legame covalente polare): immerse in acqua, i legami vengono rotti, liberando ioni. Il processo che porta alla formazione di ioni da sostanze composte da molecole (e non da ioni) è detto **ionizzazione**.

Nella dissociazione ionica le molecole di acqua separano ioni positivi ( $\text{Na}^{\text{+}}$ ) e negativi ( $\text{Cl}^{-}$ ) già presenti nel composto ionico; nella ionizzazione le molecole di acqua trasformano molecole polari (come HCl) in ioni (che prima non esistevano).