

# EQUILIBRI ACIDO-BASE

Benchè dalla teoria di Brønsted-Lowry abbiamo visto che è possibile considerare reazioni acido-base in un solvente qualunque, qui soffermeremo la nostra attenzione sugli equilibri acido-base che hanno luogo in acqua.

Nella descrizione di questi equilibri l'acqua riveste un ruolo particolare in quanto partecipa alla reazione non solo come solvente ma anche come reagente. Per questo motivo prima di prendere in considerazione la ionizzazione di acidi o basi in acqua analizziamo cosa accade in acqua pura.

# Autoionizzazione dell'acqua

L'acqua viene generalmente considerata un non-elettrolita. Misure di conducibilità elettrica mostrano in realtà che l'acqua, benchè in misura estremamente ridotta, conduce l'elettricità. Ciò significa che, anche se in piccolissima parte, l'acqua si ionizza.

Il processo con cui l'acqua si ionizza è detto autoionizzazione, poichè due molecole di acqua identiche reagiscono per dare ioni:

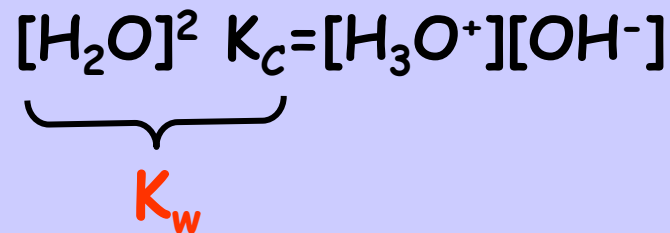


In pratica una molecola di acqua agisce da acido (cede un protone) e l'altra agisce da base (accetta un protone). Il processo è molto limitato come si vede dal valore della costante di equilibrio a 25°C:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,2 \times 10^{-18}$$

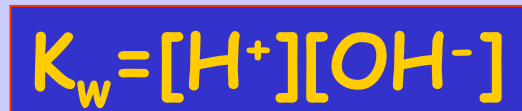
ma è sufficiente a rendere l'acqua conduttrice di elettricità.

Poiché il valore numerico della costante di equilibrio è molto piccolo, all'equilibrio avremo una concentrazione estremamente piccola di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e di ioni  $\text{OH}^-$  per cui la concentrazione dell'acqua può essere considerata costante ed uguale a quella dell'acqua pura (55,56 M). Questa concentrazione, essendo costante, può essere inglobata nel valore della costante di equilibrio, cioè:



In cui  $K_w$  è detta **costante di prodotto ionico dell'acqua** ed assume il valore di  $10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Spesso inoltre si scrive  $\text{H}^+$  al posto di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e quindi:



In acqua pura gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  (o  $\text{H}^+$ ) e gli ioni  $\text{OH}^-$  provengono dal processo di autoionizzazione, per cui dalla stechiometria abbiamo che:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = x$

Dall'equazione del prodotto ionico otteniamo:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = x^2$$

Da cui:

$$x^2 = 10^{-14}$$

$$x = 10^{-7}$$

e quindi, in acqua pura:

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

## Acidi e basi forti

Abbiamo visto che un **acido forte** è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa esso cede completamente il protone all'acqua, cioè:



Tale reazione è spesso scritta più semplicemente

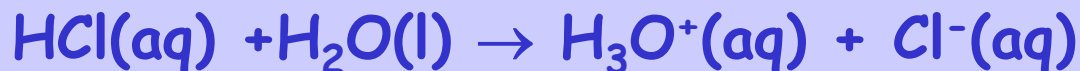


che illustra come la reazione di ionizzazione dell'acido cloridrico sia completa.

Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di HCl. Poiché HCl si dissocia completamente avremo:

$$[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$$

A rigore, per il calcolo della concentrazione di  $H_3O^+$  e  $OH^-$  dovremmo considerare che ionizzazione dell'acido:



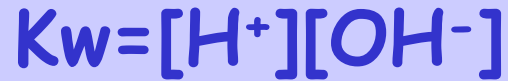
Perturba l'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua:



Equil.(acqua pura)	-	-	$10^{-7}$	$10^{-7}$
Iniz. (+HCl)	-	-	$0,1+10^{-7}$	$10^{-7}$
Variazioni	-	-	$-x$	$-x$
-----				
Equil.(HCl(aq))	-	-	$0,1+10^{-7}-x$	$10^{-7}-x$

Osserviamo però che  $x$  è sicuramente minore di  $10^{-7}$  per cui la concentrazione all'equilibrio di  $H_3O^+$  è praticamente uguale a 0,1.

Dall'espressione:



sapendo che  $[H^+] = 0,10 \text{ M}$  si può ricavare  $[OH^-]$ . Infatti:

$$10^{-14} = 0,1 \cdot [OH^-]$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

Tipici acidi forti sono:

HCl      acido cloridrico  
HBr      acido bromidrico  
HI        acido iodidrico

$H_2SO_4$       acido solforico  
 $HNO_3$       acido nitrico  
 $HClO_4$       acido perclorico



Una **base forte** è caratterizzata dal fatto che in soluzione acquosa si dissocia completamente in ioni  $\text{OH}^-$  cioè:



Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di NaOH. Poiché NaOH si dissocia completamente avremo:

$$[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ M}$$

Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua è ancora trascurabile ( $< 10^{-7}$  mol/L) per quanto riguarda la concentrazione di  $\text{OH}^-$ ; è però l'unica fonte di ioni  $\text{H}^+$ , la cui concentrazione si calcola quindi da:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot 0,1$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

Tipiche basi forti sono gli idrossidi del gruppo IA e IIA:

LiOH idrossido di litio  
NaOH idrossido di sodio  
KOH idrossido di potassio

Ca(OH)<sub>2</sub> idrossido di calcio  
Sr(OH)<sub>2</sub> idrossido di stronzio  
Ba(OH)<sub>2</sub> idrossido di bario

Una soluzione si definisce acida, basica o neutra a seconda che:

$[H^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

soluzione **acida**

$[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

soluzione **neutra**

$[H^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

soluzione **basica**

# La scala di pH

Per evitare di usare numeri molto piccoli risulta più conveniente esprimere la concentrazione di ioni  $H^+$  in termini dei logaritmi, questo dà origine alla scala di pH definito come:

$$pH = -\log [H^+]$$

Ad esempio:

$$[H^+] = 0,1 \text{ M}$$

$$pH = -\log(0,1) = 1,0$$

$$[H^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = -\log(1,0 \times 10^{-3}) = 3,0$$

La definizione di acidità e basicità può essere riformulata in termini di pH:

pH < 7

soluzione **acida**

pH = 7

soluzione **neutra**

pH > 7

soluzione **basica**

Infatti per  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  si ha pH = 7

Si noti che per  $[H^+] > 10^{-7}$  si ha pH < 7

Si definisce anche il pOH come:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

pH e pOH sono strettamente legati fra loro:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

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

$$-\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-] = 14$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Ad esempio per una soluzione di HCl 0,01 M si ha:

$$[H^+] = 0,01 \quad pH = -\log(0,01) = -\log(10^{-2}) = 2 \quad pOH = 14 - 2 = 12$$

Calcolo di  $[H^+]$  noto il pH

Noto il pH è facilmente possibile calcolare  $[H^+]$ :

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

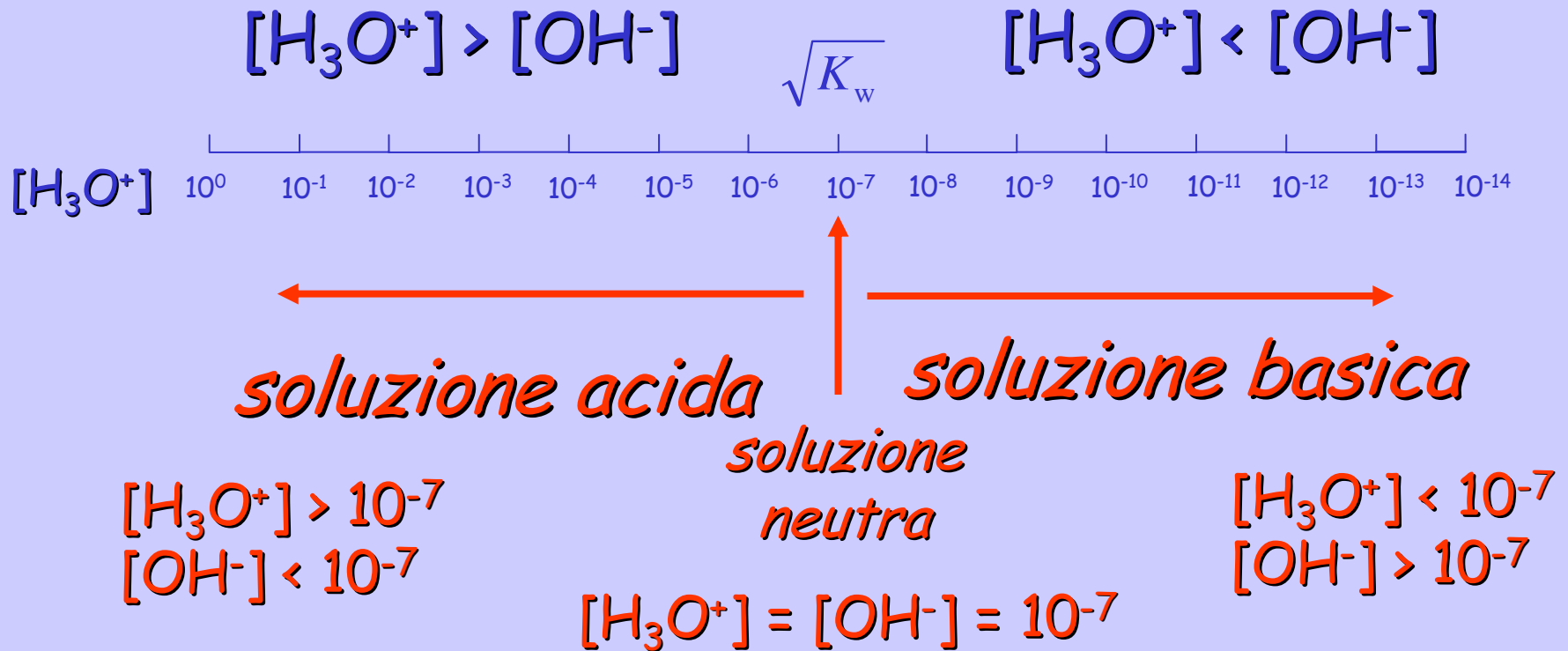
Ad esempio una soluzione con pH=3,2 avrà

$$[H^+] = 10^{-3,2} = 6,3 \times 10^{-4}$$

Analogamente per il pOH

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

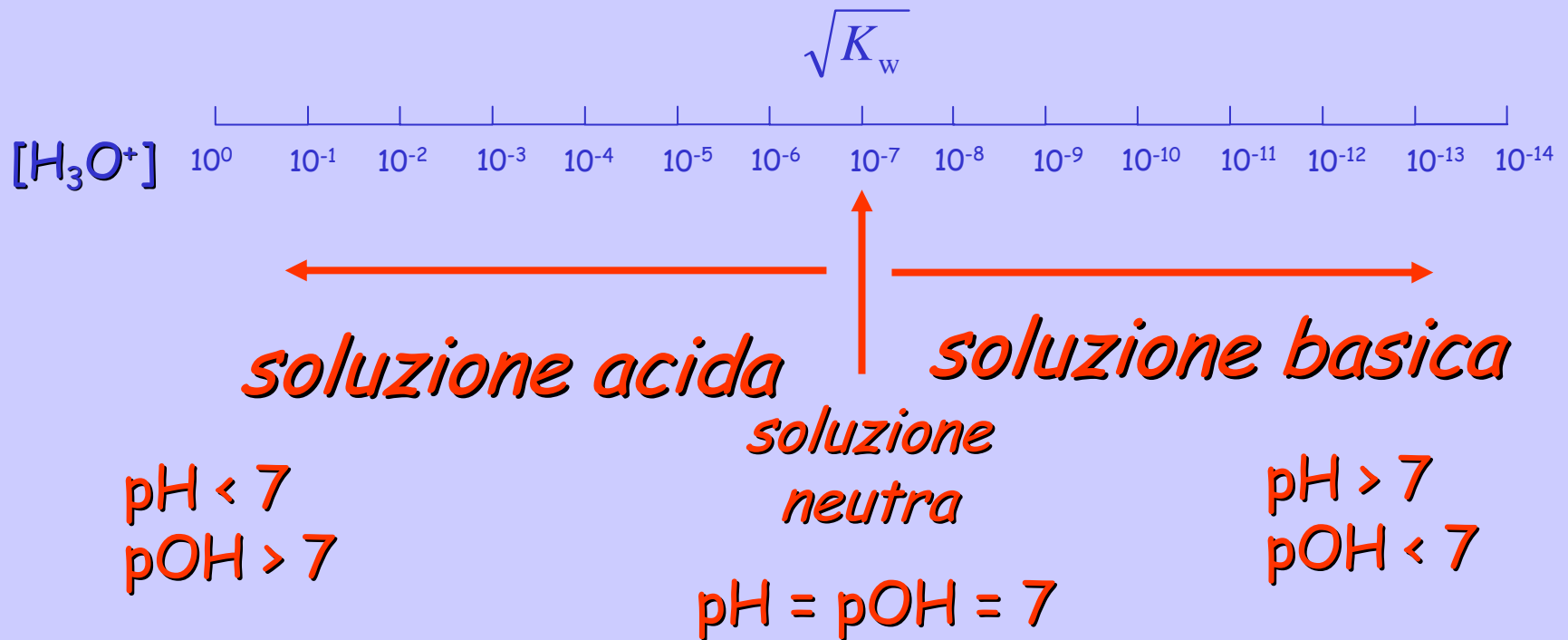
a 25°C



a 25°C

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$





## Acidi e basi deboli

A differenza degli acidi e delle basi forti, gli acidi e le basi deboli sono solo parzialmente dissociati in soluzione acquosa e stabiliscono un equilibrio.

### Acidi deboli

Un acido debole, indicato genericamente HA, in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:



per la quale si definisce una **costante di ionizzazione acida**:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

in cui  $[\text{H}_2\text{O}]$  è omissa perché costante.

Spesso tale equilibrio è scritto in forma semplificata eliminando una molecola di acqua:



Si definisce il  $pK_a$  come:

$$pK_a = -\log(K_a)$$

Ad ogni acido debole è associato un valore caratteristico di  $K_a$  e quindi di  $pK_a$ .

Alcuni tipici acidi deboli sono:

$CH_3COOH$	acido acetico	$1,8 \times 10^{-5}$	4,7
$HCN$	acido cianidrico	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
$H_2CO_3$	acido carbonico		
$H_2SO_3$	acido solforoso		
$H_2S$	acido solfidrico		
$HF$	acido fluoridrico	$1,0 \times 10^{-4}$	4,0

Nota  $K_a$  per un acido debole è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di  $HA$ ,  $H^+$  e  $A^-$  per una soluzione con concentrazione nota di  $HA$  utilizzando i metodi generali visti per gli equilibri.

Esempio - Calcolare le concentrazioni di  $HA$ ,  $H^+$  e  $A^-$  e il pH di una soluzione di un acido debole con  $K_a=1,4 \times 10^{-5}$

	$HA(aq)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(aq) +$	$A^-(aq)$
Conc. iniziali	0,10		~ 0	0
Variazioni	-x		+x	+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x		x	x

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad 1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad  $x$ ; essa può però essere notevolmente semplificata notando che poichè  $K_a$  è molto piccola la reazione è molto poco spostata verso destra e di conseguenza  $x$  sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale 0,10:

$$x \ll 0,10 \quad \Rightarrow \quad 0,10 - x \approx 0,10$$

Si ha quindi:

$$1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x} \qquad 1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 1,4 \times 10^{-5} \times 0,10 = 1,4 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1,4 \times 10^{-6}} = 1,2 \times 10^{-3}$$

Verifichiamo innanzitutto l'approssimazione fatta:

$$x = 0,0012 \ll 0,10 \qquad 0,10 - x = 0,10 - 0,0012 = 0,0988 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[\text{H}^+] = x = 1,2 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(1,2 \times 10^{-3}) = 2,92$$

$$[\text{A}^-] = x = 1,2 \times 10^{-3}$$

$$[\text{HA}] = 0,10 - x = 0,0998 \approx 0,10$$

### Grado di ionizzazione

Il grado di ionizzazione di un acido (o base) è definito come il rapporto fra la concentrazione di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio e la concentrazione totale presente inizialmente. Moltiplicato per 100 corrisponde alla percentuale di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio.

Nel caso precedente si ha:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]_0} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,10} = 1,2 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 1,2 \times 10^{-2} \times 100 = 1,2\%$$

In generale per un acido debole l'approssimazione  $x \ll [HA]_0$  che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_a \ll [HA]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2 - 10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni  $H^+$  può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]_0}$$

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

## Basi deboli

Una base debole, indicata genericamente B, in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:



per la quale si definisce una **costante di ionizzazione basica**:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

in cui  $[H_2O]$  è omissa perché costante.

Ad esempio per una tipica base debole quale l'ammoniaca:



Analogamente agli acidi, si definisce il  $pK_b$  come:

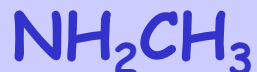
$$pK_b = -\log(K_b)$$

Ad ogni base debole è associato un valore caratteristico di  $K_b$  e quindi di  $pK_b$ .

Tipiche basi deboli sono l'ammoniaca e le ammine organiche quali:



ammoniaca



metilammina



piridina



Nota  $K_b$  per una base debole è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di B,  $BH^+$  e  $OH^-$  per una soluzione con concentrazione nota di B in maniera analoga a quella vista per gli acidi deboli. Occorre un solo passaggio in più se si vuole ricavare il pH.

**Esempio** - Calcolare le concentrazioni di tutte le specie e il pH di una soluzione 0,10 M di metilamina ( $K_b=4,3 \times 10^{-4}$ )



Conc. iniziali	0,10	0	~0
----------------	------	---	----

Variazioni	-x	+x	+x
------------	----	----	----

---

Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x	x	x
-------------------------------	--------	---	---

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} \quad 4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad  $x$  e può ancora essere semplificata poichè  $K_b$  è molto piccola e quindi  $x$  sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale 0,10:

$$x \ll 0,10 \quad \Rightarrow \quad 0,10 - x \approx 0,10$$

Si ha quindi:

$$4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 4,3 \times 10^{-4} \times 0,10 = 4,3 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{4,3 \times 10^{-5}} = 6,6 \times 10^{-3}$$

L'approssimazione fatta è ancora valida:

$$x = 0,0066 \ll 0,10 \quad 0,10 - x = 0,10 - 0,0066 = 0,0934 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[\text{OH}^-] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 0,10 - x = 0,10 - 6,6 \times 10^{-3} = 0,0934 \approx 0,10$$

Il calcolo non dà direttamente  $[\text{H}^+]$  e per calcolare il pH conviene prima calcolare il pOH e poi sottrarre a 14

$$\text{pOH} = -\log(6,6 \times 10^{-3}) = 2,2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,2 = 11,8$$

Il grado di ionizzazione di tale base vale:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]_0} = \frac{6,6 \times 10^{-3}}{0,10} = 6,6 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 6,6 \times 10^{-2} \times 100 = 6,6\%$$

In generale per una base debole l'approssimazione  $x \ll [B]_0$  che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_b \ll [B]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2 - 10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni  $\text{OH}^-$  può essere calcolata direttamente con la formula:

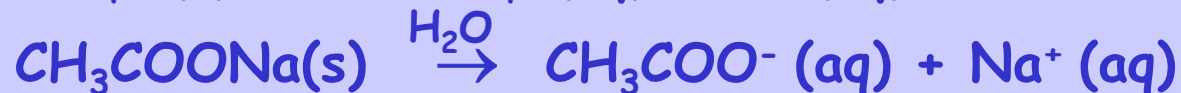
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [B]_0}$$

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

## Soluzioni di Sali in acqua

Un sale deriva dalla reazione di neutralizzazione di un acido e di una base in soluzione acquosa.

In soluzione acquosa i sali sono dissociati negli ioni costituenti:



Abbiamo visto che nella teoria di Brønsted e Lowry anche gli ioni possono comportarsi da acidi o da basi, in particolare se sono gli acidi o le basi coniugati di basi o acidi deboli, rispettivamente. Ioni che invece sono i coniugati di acidi o basi forti invece non hanno proprietà basiche o acide.

Per un acido debole, es. HCN:



In cui avvengono simultaneamente:



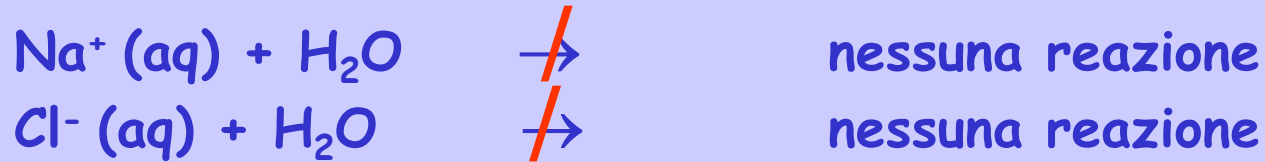
Nella reazione inversa si vede che lo ione cianuro si comporta da base.

Mentre per un acido forte, es. HCl, non c'è reazione inversa (la dissociazione dell'acido è completa).



Lo ione cloruro non si comporta da base.

Se abbiamo una soluzione di NaCl, poiché gli ioni costituenti sono i coniugati di un **acido forte** (HCl) e di una **base forte** (NaOH), Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> non hanno alcuna tendenza ad accettare o donare protoni all'acqua



La soluzione risulterà quindi **neutra**.

Consideriamo ora una soluzione ottenuta sciogliendo **NH<sub>4</sub>Cl** in acqua



Mentre lo ione Cl<sup>-</sup> è stabile in acqua, **lo ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> è l'acido coniugato della base debole NH<sub>3</sub>** è quindi in grado di cedere un protone all'acqua secondo la reazione:





La soluzione risulterà dunque **acida**.

La reazione tra  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$  fondamentale non è diversa dalle altre reazioni acido-base. Tuttavia una reazione tra uno ione e l'acqua viene detta **reazione di idrolisi**. Si dice allora che **lo ione ammonio si idrolizza** (a differenza dello ione cloruro).

Quando sciogliamo in acqua del cianuro di sodio, **NaCN**:



in questo caso lo ione  $\text{Na}^+$  è stabile, mentre **lo ione  $\text{CN}^-$  è la base coniugata dell'acido cianidrico HCN**, è quindi in grado di accettare un protone dall'acqua secondo la reazione:



la soluzione risulta dunque **basica**. Lo ione cianuro si idrolizza.



Se entrambi gli ioni del sale sono i coniugati di una acido e di una base debole, la soluzione risulterà acida o basica a seconda se lo ione acido è più forte di quello basico (la base coniugata del catione è più debole dell'acido coniugato dell'anione) o viceversa.

Ricapitolando per **idrolisi** si intende la reazione di uno ione con l'acqua per dare l'acido coniugato ed un ossidrile (anione di un acido debole quale  $\text{CN}^-$ ) o la base coniugata e un idrogenione (catione di una base debole quale  $\text{NH}_4^+$ ).

Poiché i sali possono essere considerati come il prodotto di reazioni di neutralizzazione possiamo anche classificare il loro comportamento in base all'acido e alla base da cui provengono

sale da acido forte-base forte

sale da acido forte-base debole

sale da acido debole-base forte

sale da acido debole-base debole

neutra

acida

basica

{ acida se  $K_a > K_b$   
basica se  $K_b > K_a$

## pH di una soluzione salina

Consideriamo ad esempio di voler calcolare il pH di una soluzione di NaCN. Per prima cosa serve la  $K_b$  della reazione di idrolisi dello ione  $\text{CN}^-$ :



$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Le costanti basiche di anioni di acidi deboli (così come le costanti acide di cationi di basi deboli, quale  $\text{NH}_4^+$ ) non sono normalmente riportate in tabella perché sono strettamente legate alle costanti acide degli acidi deboli corrispondenti.

*In tutti i casi, per una coppia acido-base coniugati si ha:*

$$K_a K_b = K_w$$

Per esempio, per la coppia  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ :

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

$$K_a K_b = \frac{\cancel{[\text{NH}_4^+]}[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \frac{[\text{NH}_3]\cancel{[\text{H}_3\text{O}^+]}}{\cancel{[\text{NH}_4^+]}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Esiste dunque una semplice relazione tra  $K_b$  per  $\text{CN}^-$  e la  $K_a$  per l'acido coniugato  $\text{HCN}$ ; si ha infatti:



Dalla regola di combinazione delle costanti di equilibrio si ha:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Da cui 
$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

A esempio, sapendo che l' $\text{HCN}$  ha  $K_a = 4,9 \times 10^{-10}$  si ricava la  $K_b$  dello ione  $\text{CN}^-$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,9 \times 10^{-10}} = 2,0 \times 10^{-5}$$

La stessa relazione vale ovviamente per gli acidi coniugati di basi deboli.

A esempio, sapendo che  $\text{NH}_3$  ha  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$  si ricava la  $K_a$  dello ione  $\text{NH}_4^+$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

A questo punto il calcolo del pH di una soluzione salina in cui uno dei due ioni idrolizza è del tutto analogo a quello visto per calcolare il pH di una soluzione di un acido o una base debole.

**Esempio:** calcolare il pH di una soluzione 0,050M di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sapendo che per  $\text{NH}_3$   $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Il cloruro d'ammonio si dissocia nei due ioni costituenti



La concentrazione dello ione ammonio sarà quindi uguale a quella di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , cioè 0,05M

Lo ione ammonio si comporta come un acido debole e il pH di una sua soluzione 0,05 M si calcola esattamente come visto per un qualsiasi acido debole.

L'unica differenza è che il problema non dà il  $K_a$  dell'ammonio, ma solo della sua base coniugata, l'ammoniaca, ma questo può essere calcolato immediatamente dalla relazione:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$



conc. iniziale	0.050	0	~0
variazioni	-x	+x	+x
<hr/>			
conc. equilibrio	0.050-x	x	x

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad 5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.050 - x^2}$$

$$x \ll 0.050$$

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.050}$$

$$x = \sqrt{(5.6 \times 10^{-10}) \times 0.050} = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[H_3O^+] = x = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[NH_3] = x = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[NH_4^+] = 0.050 - x \cong 0.050$$

$$\text{pH} = -\log(5.3 \times 10^{-6}) = 5.3$$

**pH < 7 acida**

# Soluzioni tampone

Un tampone è una soluzione che varia in maniera trascurabile il proprio pH in seguito all'aggiunta di quantità moderate di un acido o di una base forte.

Se ad un litro di acqua pura vengono aggiunte 0,01 moli di HCl il pH varia da 7 a 2 ( $\text{pH} = -\log(0,01) = 2,0$ ), ovvero di 5 unità. L'aggiunta della stessa quantità di HCl ad un litro di soluzione tampone può far variare il pH di circa 0,1 unità.

Per questo motivo le soluzioni tampone sono molto importanti, anche a livello biologico. Per esempio il sangue è una soluzione tampone ed ha un pH di circa 7,4 e la sua funzione di trasportatore di ossigeno risulterebbe compromessa se tale valore dovesse variare.



I tamponi possono essere costituiti da:

- un acido debole e la sua base coniugata (es.  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ )
- una base debole e il suo acido coniugato (es.  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ )

Una soluzione tampone è quindi una miscela formata da un acido(base) debole e la sua base(acido) coniugata.

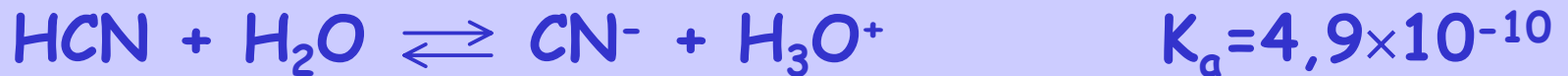
L'effetto tampone deriva dal fatto che entrambi gli equilibri di ionizzazione ( $K_a$  e  $K_b$ ) sono presenti nella stessa soluzione. Quantità moderate di un acido o di una base forte reagiranno rispettivamente con la base o con l'acido debole costituenti il tampone "assorbendo" così l'eccesso di ioni  $\text{H}^+$  o di  $\text{OH}^-$ .

Consideriamo ad esempio il tampone costituito da  $\text{CN}^-$  e  $\text{HCN}$ .

Se aggiungiamo un acido forte, che libera quindi ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ , questi reagiscono con  $\text{CN}^-$  per dare  $\text{HCN}$ , secondo la reazione:



Per valutare se gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  vengono efficacemente sottratti consideriamo la costante di equilibrio della reazione precedente. Questa reazione è l'inverso della reazione di ionizzazione acida dell'acido cianidrico:



Possiamo quindi calcolare la costante  $K$  della prima reazione come:

$$K = \frac{1}{4,9 \times 10^{-10}} = 2,0 \times 10^9$$

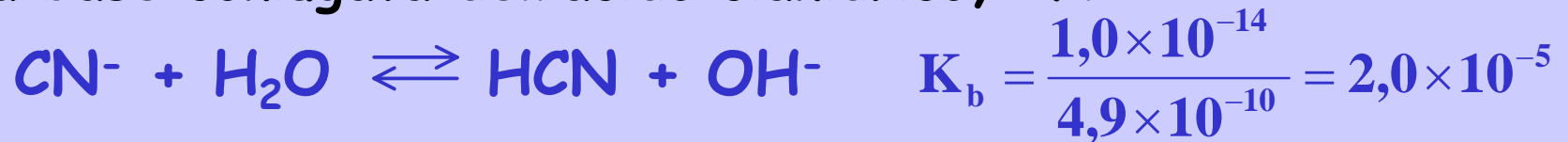
questo è un valore molto grande e l'equilibrio è fortemente spostato verso i prodotti: tutti gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  aggiunti reagiscono con  $\text{CN}^-$  e vengono così consumati e quindi il pH non varia.

Consideriamo ora invece l'aggiunta di base forte al tampone costituito da  $\text{CN}^-$  e  $\text{HCN}$ .

La base forte libera ioni  $\text{OH}^-$ , che reagiscono con  $\text{HCN}$  per dare  $\text{CN}^-$ , secondo la reazione:



Per valutare se gli ioni  $\text{OH}^-$  vengono efficacemente sottratti consideriamo la costante di equilibrio della reazione precedente. Questa reazione è l'inverso della reazione di ionizzazione basica della base coniugata dell'acido cianidrico,  $\text{CN}^-$ :



Possiamo quindi calcolare la costante  $K$  della reazione del tampone come:

$$K = \frac{1}{2,0 \times 10^{-5}} = 5,0 \times 10^4$$

Cioè un valore molto grande, e l'equilibrio è fortemente spostato verso i prodotti: tutti gli ioni  $\text{OH}^-$  aggiunti reagiscono con  $\text{HCN}$  e vengono così consumati e quindi il pH non varia.

In generale, poichè le reazioni su cui si basa una soluzione tampone sono le reazioni inverse di quelle di una base debole o di un acido deboli ( $K \ll 1$ ), saranno caratterizzate da costanti di equilibrio grandi ( $K \gg 1$ ), per cui i rispettivi equilibri sono fortemente spostati verso i prodotti.

Ovviamente il tampone funziona bene fino a quando le quantità di acido o base forte aggiunti rimangono inferiori alle quantità di acido e base coniugata presenti. A questo proposito si parla di **potere tampone** intendendo la quantità di acido o di base con cui il tampone può reagire prima che si produca una variazione significativa di pH.

È anche importante il rapporto fra le quantità di acido e di base coniugata presenti nel tampone. Queste devono essere paragonabili (il rapporto deve essere circa 1 e può differire al massimo per un fattore 10) affinché la soluzione non perda il suo potere tampone.

## pH di una soluzione tampone

Un'altra importante caratteristica di una soluzione tampone è il suo pH. Ricaviamo ora un'espressione generale che permetta di calcolare il pH di un tampone costituito da un generica acido debole HA e la sua base coniugata A<sup>-</sup> in concentrazioni iniziali note pari a [HA]<sub>0</sub> e [A<sup>-</sup>]<sub>0</sub>.

L'equilibrio di dissociazione acida di HA è:



Riarrangiando l'espressione precedente abbiamo:

$$[\text{H}^{\text{+}}] = K_{\text{a}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^{-}]}$$

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

Si noti che  $[\text{HA}]$  e  $[\text{A}^-]$  sono le concentrazioni all'equilibrio: dato però che  $K_a$  è piccolo e che la presenza di  $\text{A}^-$  sposta verso sinistra l'equilibrio tali concentrazioni sono quasi uguali alle concentrazioni  $[\text{HA}]_0$  e  $[\text{A}^-]_0$  usate nella preparazione del tampone.

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0}$$

Se nel tampone  $[\text{HA}]_0 = [\text{A}^-]_0$  (sono le condizioni in cui il potere tampone è migliore) si ha:

$$[\text{H}^+] = K_a$$

È possibile ricavare un'equazione che fornisce direttamente il pH di una soluzione tampone.

Prendendo il logaritmo di entrambi i membri dell'equazione precedente con il segno meno, si ha:

$$-\log [H^+] = -\log \left( K_a \times \frac{[HA]_0}{[A^-]_0} \right)$$

$$pH = -\log K_a - \log \frac{[HA]_0}{[A^-]_0} = pK_a + \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

che in termini generali può essere scritta:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

Nota come equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

Questa equazione può essere applicata al calcolo del pH di un tampone preparato a partire da una base debole e del suo acido coniugato, ad esempio  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$ , tenendo presente che il  $K_a$  da introdurre nell'equazione è il  $K_a$  dell'acido coniugato, da ricavarsi secondo la  $K_a = K_w / K_b$  dove  $K_b$  è la costante di ionizzazione basica (nel tampone precedente quella di  $\text{NH}_3$ ).



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

Spesso il problema è l'opposto di quello visto prima: non vogliamo calcolare il pH di una soluzione tampone con concentrazioni date di acido e base coniugata, ma vogliamo preparare una soluzione tampone che abbia un particolare pH. In base a quanto detto prima, cioè che il potere tampone di una soluzione è massimo quando la concentrazione della base è paragonabile con quella dell'acido, una tale situazione si realizza quando il  $\text{pK}_a$  della coppia acido-base coniugata che si sceglie è vicino al pH voluto, aggiustando poi il corretto rapporto tra [base] e [acido].

Ad esempio, se vogliamo un tampone con  $\text{pH}=4,9$  possiamo selezionare un acido debole con  $\text{p}K_a$  più vicino possibile a tale valore:

TABLE 17.3 Ionization Constants of Some Weak Acids and Weak Bases in Water at 25 °C

Ionization Equilibrium		Ionization Constant $K$	$\text{p}K$
<b>Acid</b>		$K_a =$	$\text{p}K_a =$
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	$1.6 \times 10^{-1}$	0.80
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1.1 \times 10^{-2}$	1.96
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.85
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$7.2 \times 10^{-4}$	3.14
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-4}$	3.74
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	$6.3 \times 10^{-5}$	4.20
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	$1.9 \times 10^{-5}$	4.72
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	$2.9 \times 10^{-8}$	7.54
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$6.2 \times 10^{-10}$	9.21
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1.0 \times 10^{-10}$	10.00
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-12}$	11.74



Il valore di 4,9 si ottiene poi cambiando il rapporto tra  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$  e  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$

Seleziona un acido debole  
con un  $pK_a$  vicino al  
pH desiderato.



Calcolare il  
rapporto necessario  
 $\frac{[\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]}$   
per avere il pH desiderato.



Calcolare le concentrazioni  
necessarie di  
acido e base coniugata.

**Esempio:** Calcolare il pH di una soluzione tampone che contiene  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,10M e  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (acetato di sodio) 0,20M. Il  $K_a$  dell'acido acetico è  $1.7 \times 10^{-5}$

In soluzione acquosa il sale acetato di sodio dissocia



per cui la soluzione è 0.20M in  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (la base)

Il  $\text{p}K_a$  dell'acido acetico è:

$$\text{p}K_a = -\log 1,7 \times 10^{-5} = 4,77$$

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach si ha:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.77 + \log \frac{0.20}{0.10} = \\ &= 4.77 + \log 2 = 4.77 + 0.30 = 5.07 \end{aligned}$$

**Esempio:** Calcolare il pH di una soluzione tampone che contiene  $\text{NH}_3$  0.10M e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.20M sapendo che per  $\text{NH}_3$  è  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

In soluzione acquosa il sale cloruro di ammonio dissocia



per cui la soluzione è 0.20M in  $\text{NH}_4^+$  (l'acido).

Dobbiamo innanzitutto ricavare il  $K_a$  dell'acido coniugato  $\text{NH}_4^+$  che è

$$K_a = K_w / K_b = 1.0 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Si applica poi l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = -\log(5.6 \times 10^{-10}) + \log \frac{0.1}{0.2} = \\ &= 9.25 + \log 0.5 = 9.25 - 0.30 = 8.95 \end{aligned}$$

**Esempio:** Calcolare il rapporto fra la concentrazione di acido acetico e di ione acetato necessari per preparare una soluzione tampone con pH 4,9. Il  $pK_a$  dell'acido acetico è 4,77

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach si ha:

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acido]} \qquad 4,9 = 4,77 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

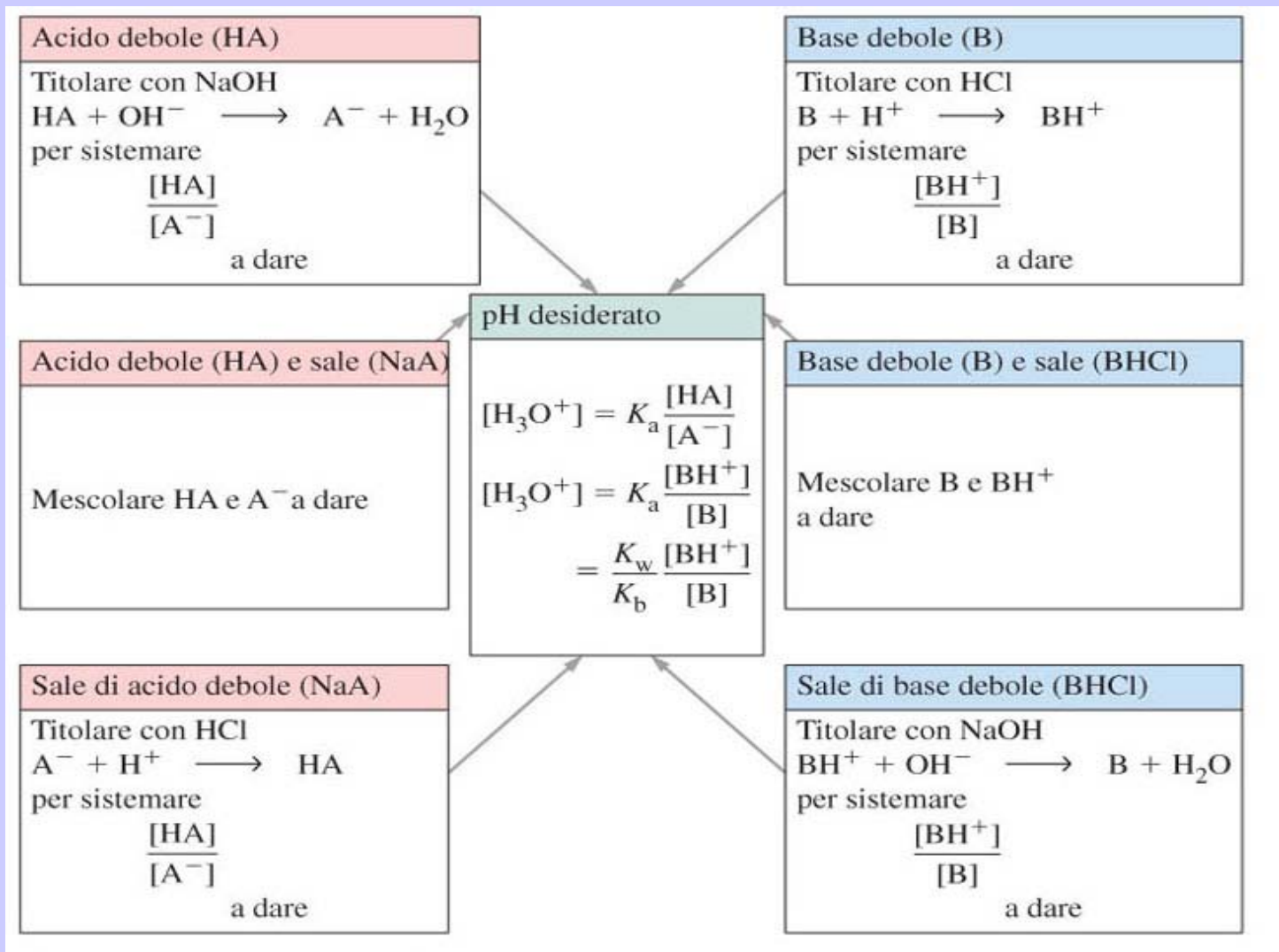
$$\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,9 - 4,77 = 0,13$$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{0,13} = 1,35 \qquad [CH_3COO^-] = 1,35 \times [CH_3COOH]$$

Ad esempio se in un litro di soluzione mettiamo 1,0 moli di acido acetico, dobbiamo aggiungere 1,35 moli di acetato di sodio (in pratica non si può aggiungere lo ione acetato da solo ma un suo sale con una base forte quale NaOH)

## Metodi di preparazione di un tampone

Un tampone è sempre costituito da un acido debole HA e la sua base coniugata A<sup>-</sup> oppure da una base debole B e il suo acido coniugato B<sup>+</sup>. In pratica può essere preparato in vari modi:



Più semplicemente, esistono due modi per preparare un tampone:

**Metodo diretto:** la miscela costituita dalla coppia acido-base coniugata viene preparata direttamente, sciogliendo nella stessa soluzione i due componenti. Ad esempio, sciogliendo 0,10 moli di  $\text{HCN}$  e 0,10 moli di  $\text{NaCN}$  in un litro di acqua pura per ottenere un tampone con  $\text{pH}=\text{pK}_a$ .

**-Metodo indiretto:** si parte da una soluzione contenente solo uno dei due componenti la coppia coniugata. La miscela tampone si ottiene mediante neutralizzazione parziale. Ad esempio, aggiungendo 0,05 moli di acido forte ad un litro di soluzione 0,10 M di  $\text{NaCN}$ , abbiamo:



$\text{H}_3\text{O}^+$  è il reagente limitante, per cui alla fine si formeranno 0,05 moli di  $\text{HCN}$  e rimarranno in soluzione 0,05 moli di  $\text{CN}^-$ , cioè una miscela equimolare della coppia coniugata ( $\text{pH}=\text{pK}_a$ ).



## *Riepilogo:*

*Acido debole:*  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong \sqrt{K_a c_a}$

*Base debole:*  $[\text{OH}^-] \cong \sqrt{K_b c_b}$

*Idrolisi acida:*  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_b} c_s}$

*Idrolisi basica:*  $[\text{OH}^-] \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c_s}$

## *Riepilogo:*

*Tampone formato da un acido debole e la sua base coniugata:*

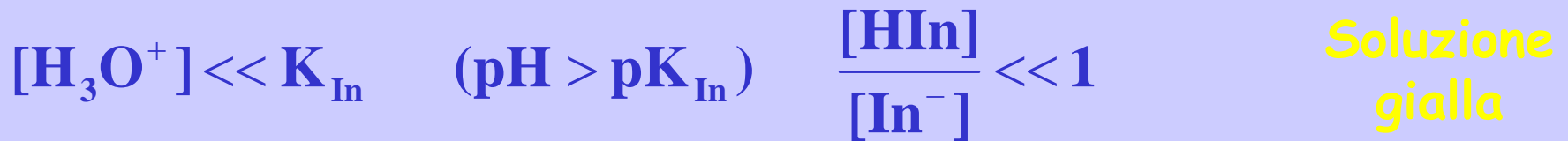
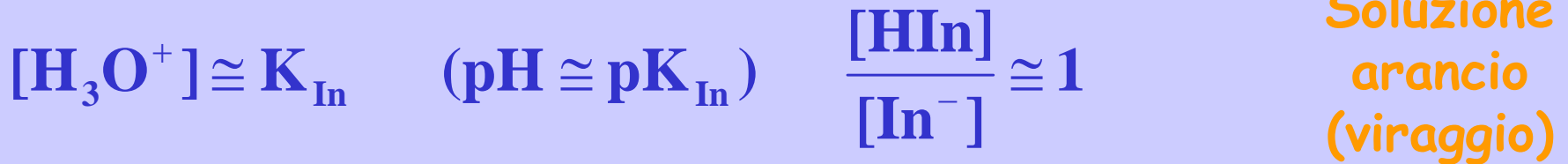
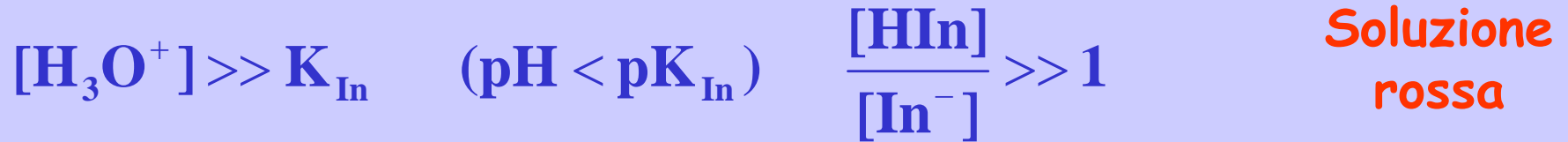
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong K_a \frac{c_a}{c_b}$$

*Tampone formato da una base debole e il suo acido coniugato:*

$$[\text{OH}^-] \cong K_b \frac{c_b}{c_a}$$

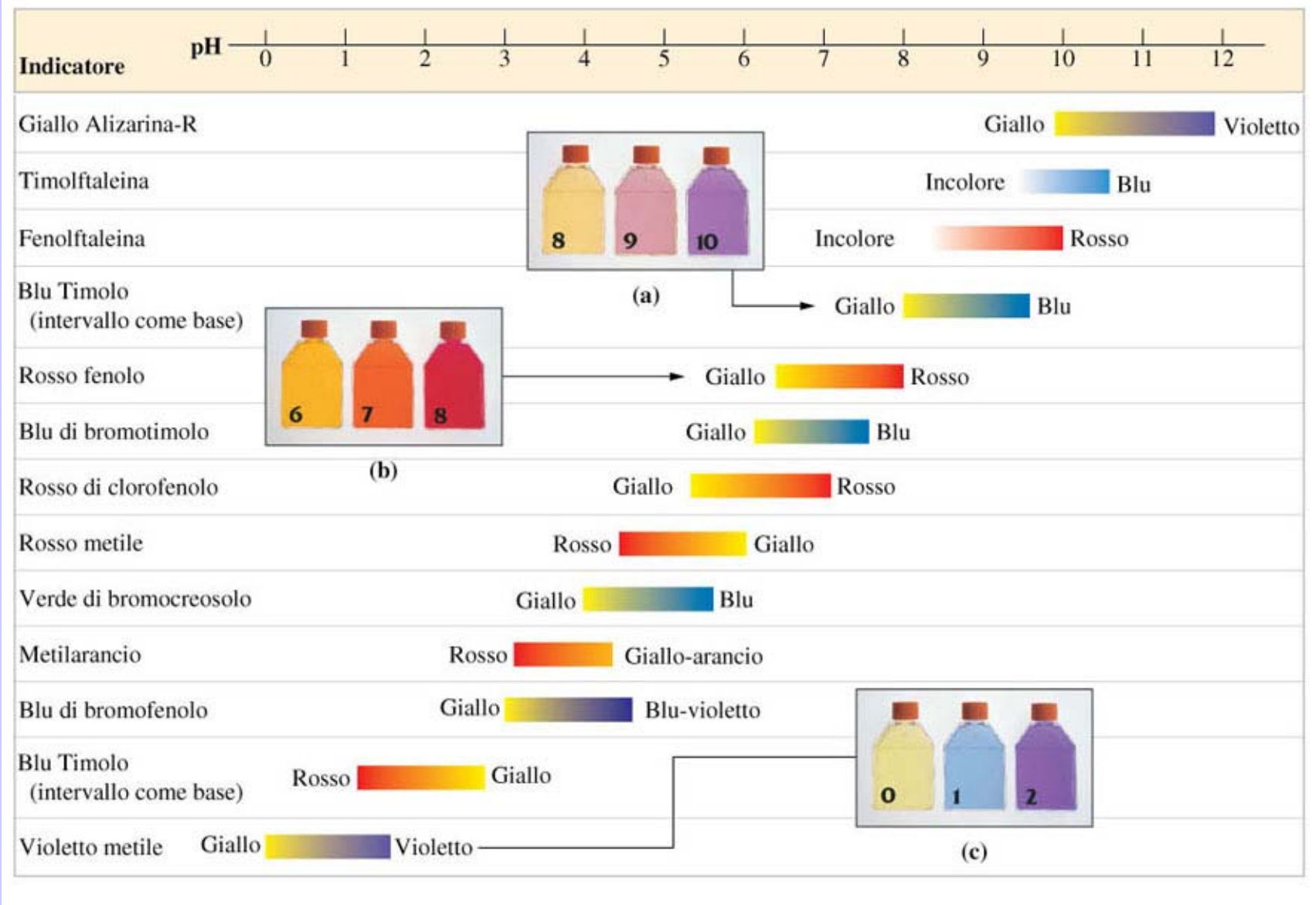


Il rapporto  $[HIn]/[In^-]$  determina il colore della soluzione e si possono avere tre casi limite

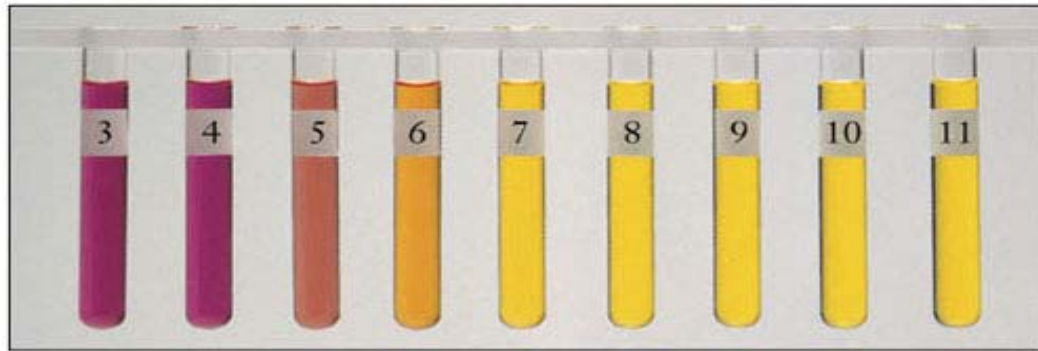


In generale ogni indicatore è caratterizzato da un valore di  $K_{In}$ : in una soluzione esso assumerà il colore della specie protonata  $HIn$  per  $pH < pK_{In}$  mentre assumerà il colore della specie ionizzata  $In^-$  per  $pH > pK_{In}$ .

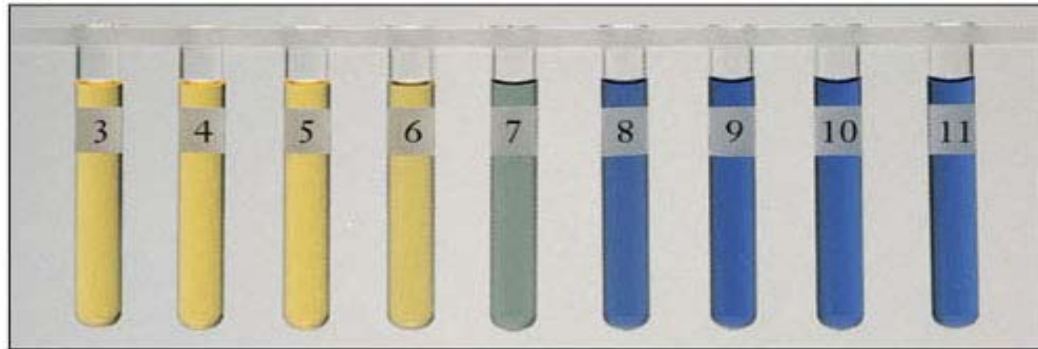
# Principali indicatori acido-base



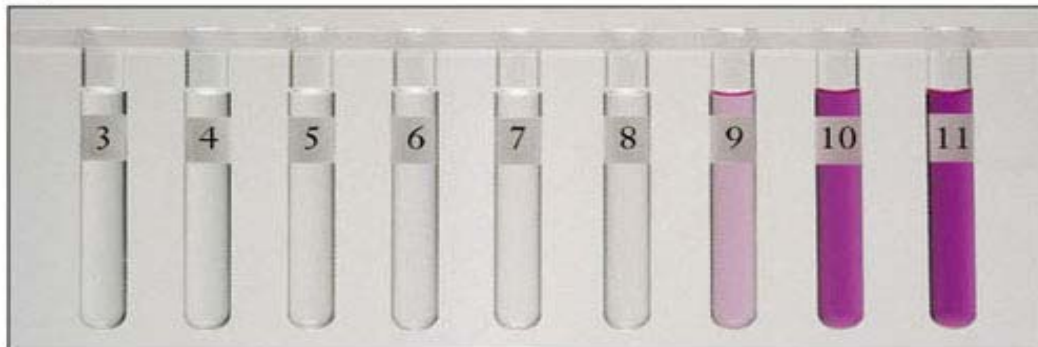
# Variazioni di colore per alcuni indicatori:



(a)



(b)



(c)

**Metilarancio**

**Blu di bromotimolo**

**Fenolftaleina**

# Titolazione acido-base

Una **titolazione acido-base** è un procedimento che permette di determinare la quantità di acido (o base) presente in una soluzione misurando il volume di una soluzione a concentrazione nota di base (o acido) necessario per raggiungere la neutralizzazione completa.

La soluzione di acido da titolare viene introdotta in un recipiente (una beuta) e la soluzione di base a concentrazione nota viene posta in una buretta graduata sopra il recipiente e aggiunta goccia a goccia fino alla neutralizzazione completa dell'acido. Dal volume di base aggiunto si risale immediatamente al numero di moli di base necessarie alla neutralizzazione

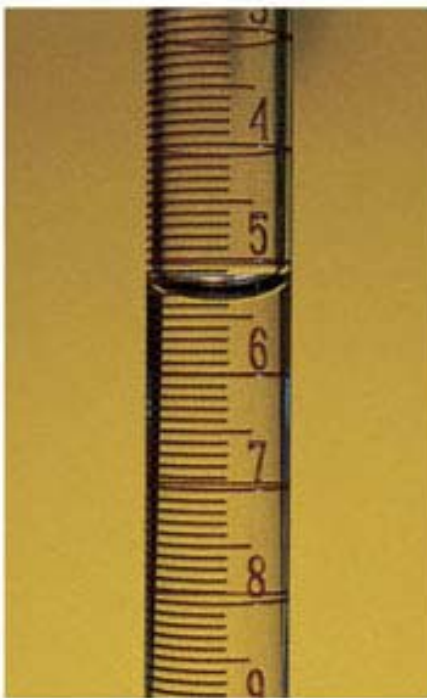
$$n_{\text{base}} = \text{volume} \times \text{concentrazione}$$

che, per un acido monoprotico coincide col numero di moli di acido incognito. Per capire quando si è raggiunta la neutralizzazione si aggiunge un indicatore con viraggio a  $\text{pH} \approx 7$

# Titolazione in pratica



(a)



(b)



(c)

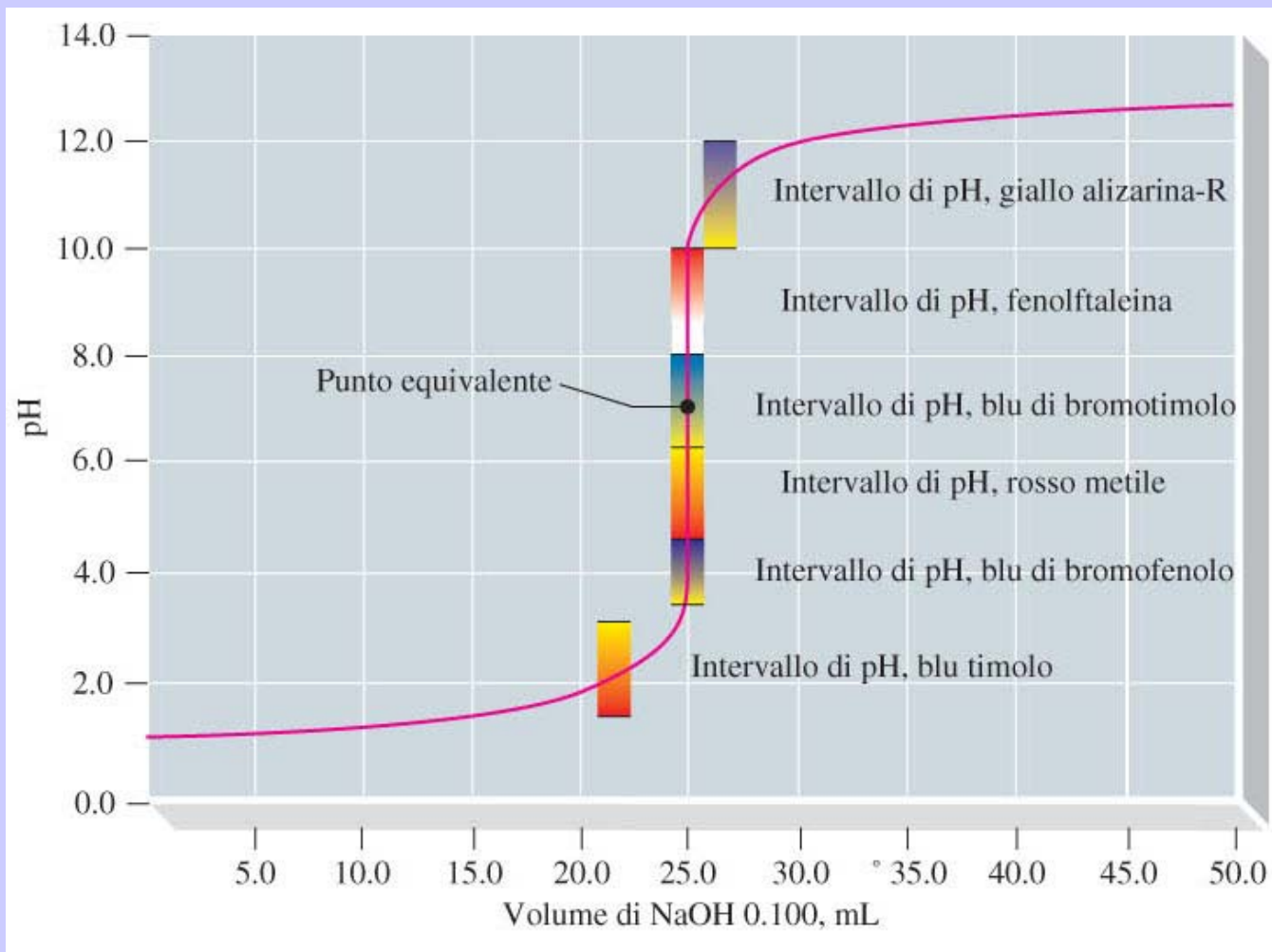


## Titolazione acido base con fenolftaleina

Nella soluzione acida la fenolftaleina è incolore e tale rimane finchè la base aggiunta è in difetto. Quando il pH arriva a 9 il colore inizia a virare a rosa e ci si ferma



Una **curva di titolazione acido-base** è un grafico in cui si riporta il pH di una soluzione di acido (o base) in funzione del volume di base (acido) aggiunta. Nella figura sotto è riportata la curva di titolazione di 25ml di HCl 0.1M con NaOH 0.1M



Il **punto di equivalenza** di una titolazione è il punto che corrisponde all'aggiunta di una quantità stechiometrica di base (o acido). Per una titolazione acido-base forti il punto di equivalenza sarà a  $\text{pH}=7$ .

Il pH all'inizio della titolazione è il pH di una soluzione di HCl 0,1M e vale quindi  $\text{pH}=-\log(0,1)=1$

Durante la titolazione il pH si calcola tenendo conto che il numero di moli di base aggiunte neutralizzano lo stesso numero di moli di acido: il numero di moli di acido restanti viene diviso per il volume totale (che è aumentato rispetto al valore iniziale).

Queste considerazioni valgono anche per determinare il pH di una soluzione di un acido forte e di una base forte. Se il numero di moli di acido forte e di base forte è lo stesso la soluzione sarà neutra. Altrimenti la sostanza presente in quantità minore (come numero di moli) reagirà completamente per neutralizzare un uguale numero di moli dell'altro componente e le moli in eccesso di quest'ultimo determineranno il pH.

Esempio: Calcolare il pH di una soluzione acquosa ottenuta mescolando 40,0 g di NaOH con 40,0 g di HBr per un volume di soluzione pari a 1700 mL.

Si fa riferimento al numero di moli:

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{40,0 \text{ g}}{40,0 \text{ g/mol}} = 1,0 \text{ mol} \quad n_{\text{HBr}} = \frac{40,0 \text{ g}}{80,9 \text{ g/mol}} = 0,49 \text{ mol}$$

L'acido bromidrico è presente in quantità minore, 0,49 moli, e reagirà completamente per neutralizzare 0,49 moli di NaOH:



Rimarrà un numero di moli di NaOH che non ha reagito pari a:

$$n_{\text{NaOH}} = 1,0 - 0,49 = 0,51 \text{ mol}$$

Cioè una concentrazione:

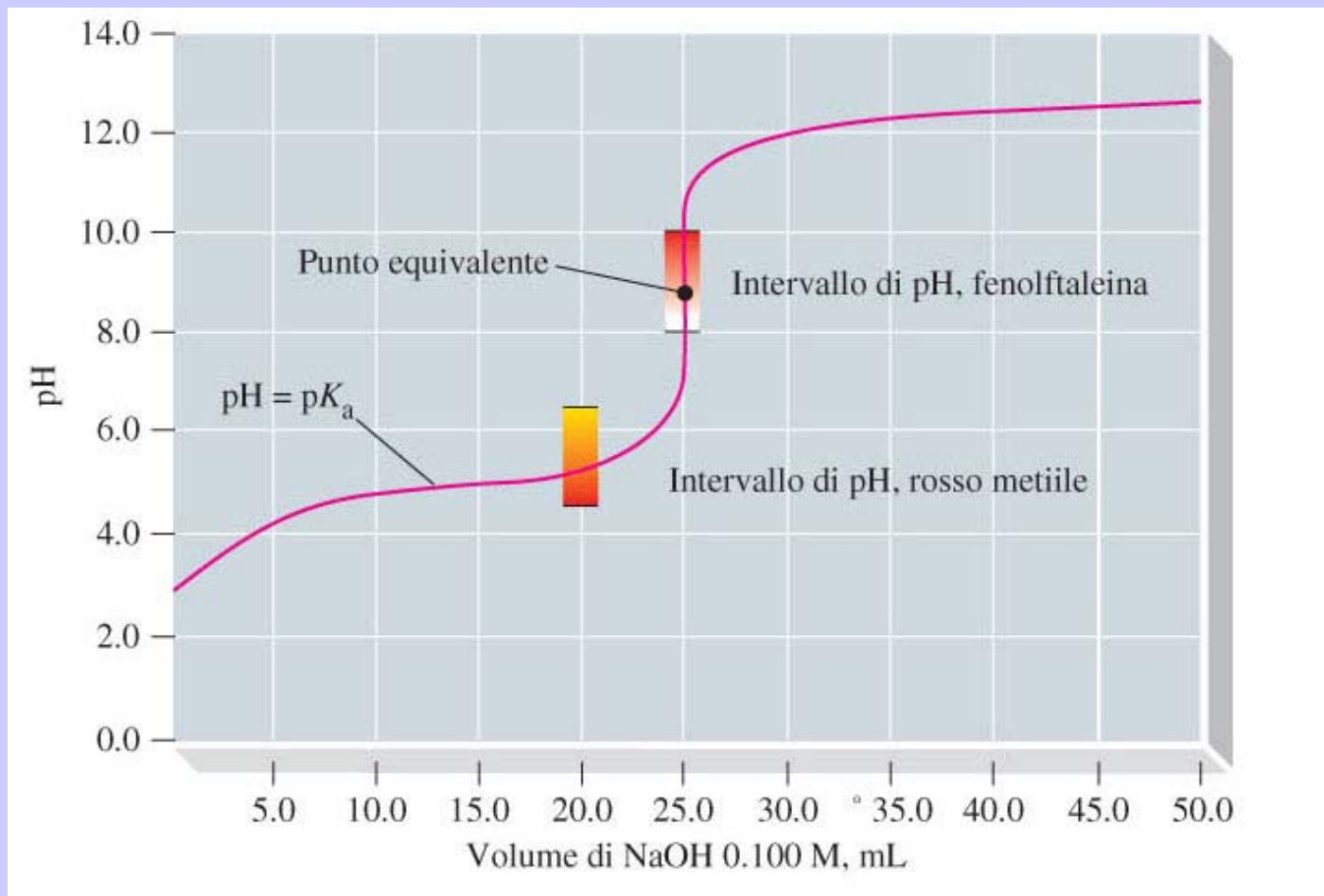
$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0,51 \text{ mol}}{1,700 \text{ L}} = 0,30 \text{ M}$$

Una soluzione 0,30 M di NaOH ha  $[\text{OH}^-] = 0,30 \text{ M}$ , cioè

$$\text{pOH} = -\log 0,30 = 0,52 \quad \text{e quindi} \quad \text{pH} = 14 - 0,52 = 13,5$$

## Titolazione acido debole con base forte

La curva di titolazione ha una forma diversa rispetto a quella per acido e base forti. Nella figura sotto è riportata la curva di titolazione di 25ml di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.1M con  $\text{NaOH}$  0.1M

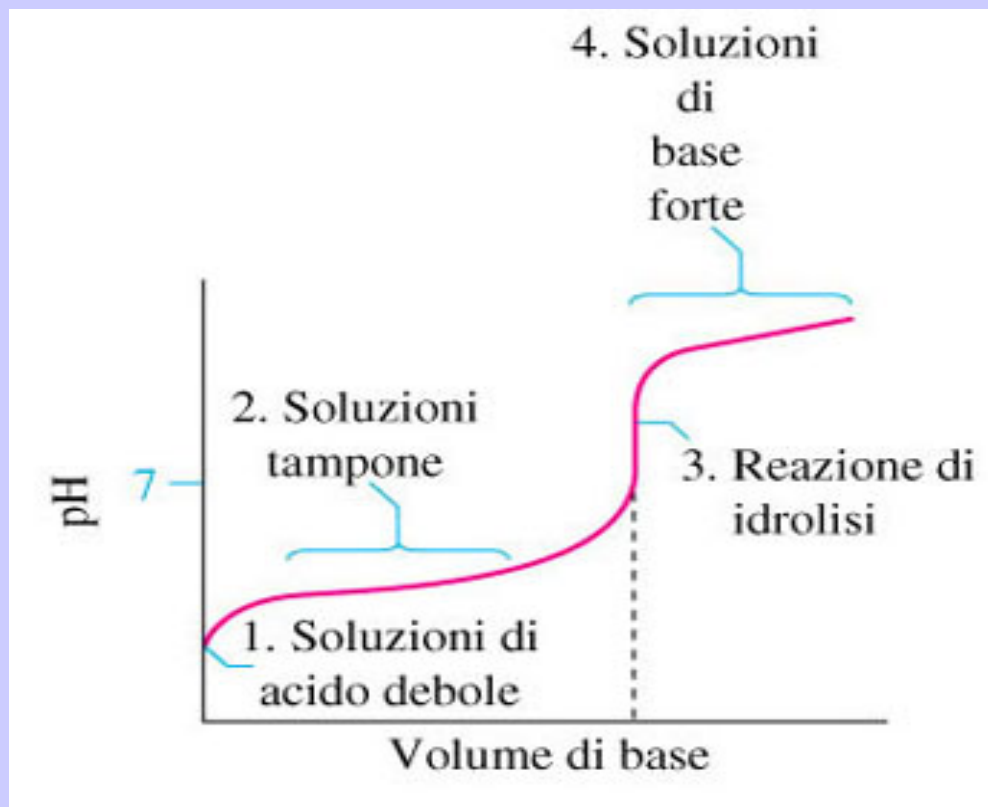


Il calcolo del pH a varie aggiunte è complicata dal fatto che il sale che si forma durante la titolazione può dare idrolisi.

**Esempio** - Titolazione di acido acetico 0,1 M con idrossido di sodio



La curva di titolazione può essere divisa in quattro parti e per ciascuna di esse si applica un diverso tipo di calcolo del pH



Le stesse considerazioni si applicano, ad esempio, se mescoliamo un acido debole ed una base forte. Bisogna prendere in considerazione che può avvenire la reazioni di idrolisi e il tipo di soluzione con cui abbiamo a che fare dipende dal reagente limitante.

Esempio - Si mescolino 0,025 moli di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e 0,010 moli di  $\text{NaOH}$  in un volume pari a 350 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione di idrolisi



avviene fino a che il reagente presente in quantità minore reagisce completamente. Nel nostro caso 0,010 moli di  $\text{NaOH}$  reagiranno con 0,010 moli di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  per dare 0,010 moli di  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Alla fine tutto  $\text{NaOH}$  sarà consumato e avremo 0,010 moli di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  e  $(0,025 - 0,010) = 0,015$  moli di  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

A questo punto il problema si risolve facilmente riconoscendo che una soluzione composta da 0,015 moli di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e 0,010 moli di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (acido e sale coniugato) costituiscono una soluzione tampone.

Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbalch si ha quindi:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,77 + \log \frac{0,010}{0,015} = \\ &= 4,77 + \log 0,667 = 4,77 - 0,18 = 4,59\end{aligned}$$



Supponiamo di mescolare un ugual numero di moli di acido debole e base forte (punto equivalente nella curva di titolazione).

Esempio - Si mescolino 0,025 moli di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e 0,025 moli di  $\text{NaOH}$  in un volume pari a 500 mL. Si determini il pH della soluzione.

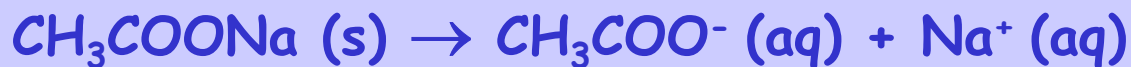
La reazione di idrolisi



avviene consumando completamente entrambi i reagenti, che sono presenti in quantità stechiometriche. Come risultato avremo la formazione di 0,025 moli di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  in acqua.

Il problema è quindi quello di calcolare il pH di una soluzione di 0,025 moli di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  in 500 mL di soluzione.

Come già visto questo sale dà idrolisi basica.



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,025 \text{ mol}/0,500\text{L} = 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(5,6 \times 10^{-10}) \times 0,050} = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log 5,3 \times 10^{-6} = 5,28$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,72$$

Nel caso in cui il numero di moli di base forte sia in eccesso rispetto a quelle di acido debole il pH è determinato dal numero di moli di base forte in eccesso.

Esempio - Si mescolino 0,025 moli di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e 0,035 moli di  $\text{NaOH}$  in un volume pari a 500 mL. Si determini il pH della soluzione.

La reazione di idrolisi



avviene fino a che tutte le 0,025 moli di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  per dare 0,025 moli di  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Alla fine della reazione avremo 0,025 moli di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  e  $(0,035 - 0,025) = 0,010$  moli di  $\text{NaOH}$ . Sono solo queste ultime a determinare il pH della soluzione.

$$[\text{OH}^-] = 0,010 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 0,020 \text{ M} \quad \text{pOH} = -\log 0,020 = 1,7$$

$$\text{pH} = 14 - 1,7 = 12,3$$