

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Calcoli su Sistemi Acido/Base (cap. 16 e 17)

(Consigliata la stampa di 4 lucidi per foglio!)

Prof. Attilio Citterio

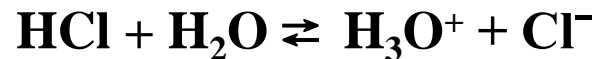
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>

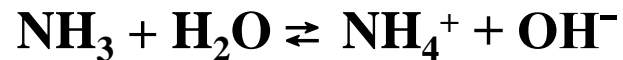


Definizioni Acido/Base

- ❖ Acido di Arrhenius - fornisce H^+ in H_2O
- ❖ Base di Arrhenius - fornisce OH^- in H_2O
- ❖ Acido di Brønsted - donatore di H^+
- ❖ Base di Brønsted - accettore di H^+
- ❖ Acido di Lewis - accettore di coppie di elettroni (e^-)
- ❖ Base di Lewis - donatore di coppie di elettroni (e^-)



HCl - acido // Cl^- - base coniug. H_2O - base // H_3O^+ - acido coniug.



NH_3 - base // NH_4^+ - acido coniug. H_2O - acido // OH^- - base coniug.



Definizioni Acido/Base

H₂O è **anfiprotica** - può essere un acido o una base

Auto protolisi - dissociazione sia in un acido che in una base



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (\text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

N.B. Altri solventi possono sottostare all'Auto protolisi



$$K = 2 \times 10^{-17}$$



Definizioni Acido/Base

- K_a è la **costante di “dissociazione acida”** - cioè la costante di equilibrio della ionizzazione in acqua del composto
- K_b è la costante basica o **costante di “idrolisi basica”**
- **Acidi(Basi) Forti** : Specie che si dissociano completamente
- **Acidi(Basi) Deboli**: Specie che si dissociano parzialmente
- **Idrolisi di Sali**: reazioni di acidi o basi (contenute come cationi ed anioni nei Sali) con l'acqua
- **Titolazioni**: variazioni di pH per l'aggiunta quantitativa di una base ad una soluzione acida o di un acido ad una soluzione basica
- **Indicatori**: composti la cui **forma acida** ha un **colore differente** da quello della forma **base coniugata**
- **Anfoliti**: Specie con comportamento sia acido che basico
- **Switterione**: Specie dotata di cariche di segno opposto in modo da essere complessivamente neutra al pH isoelettrico.



- Acidi Forti

- si dissociano completamente



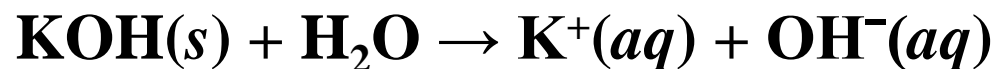
$$K_a = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} \right); \quad [\text{HCl}] \cong 0$$

$$K_a > 1; \quad \text{p}K_a < 0$$



- Basi Forti

- si dissociano completamente



$$K_b = \left(\frac{[\text{K}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KOH}]} \right); \quad [\text{KOH}] \cong 0$$

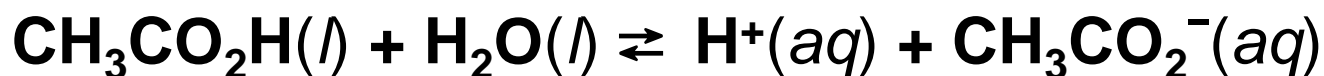
$$K_b > 1; \quad \text{p}K_b < 0$$

$$K_a < 10^{-14}; \quad \text{p}K_a > 14$$



- Acidi Deboli

- NON completamente dissociati



$$K_a = \left(\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \right); \quad [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \neq 0$$

$$K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}; \quad \text{p}K_a = 4.8$$

- Generiche reazioni – acidi: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$



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



- Basi Deboli

- NON completamente associate $[\text{NH}_3] \neq 0$



$$K_b = \left(\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right);$$

$$\text{NH}_3 \quad K_b = 1.8 \times 10^{-5}; \quad \text{p}K_b = 4.8$$

$$\text{NH}_4^+ \quad K_a = 5.1 \times 10^{-10}; \quad \text{p}K_a = 9.2$$

- Generiche reazioni: basi neutre o anioni



$$K_b = \left(\frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \right)$$

$$K_b = \left(\frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$

Definizioni Acido/Base: pH e pK_a

- $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
- $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$
- $\text{pK}_a = -\log K_a$
- $\text{pK}_b = -\log K_b$

$$\begin{aligned}\text{pH} + \text{pOH} &= -\log[\text{H}^+] + (-\log[\text{OH}^-]) \\ &= -\log[\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= -\log K_w = \text{pK}_w = 14 \quad (\text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C})\end{aligned}$$

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



Definizioni: pK_a vs. pK_b



$$K_a \cdot K_b = \left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \cdot \left(\frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$

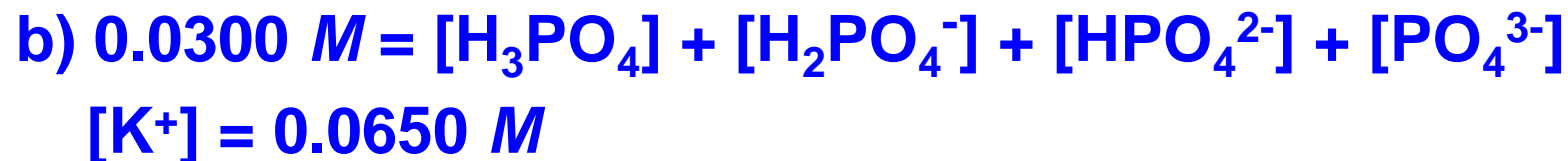
Semplificando:

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$



- Bilancio di carica: elettroneutralità
 - Ioni con carica m contano m volte
- Bilancio di massa: conservazione massa

Es.: soluzione $0.0300\text{ M KH}_2\text{PO}_4 + 0.0350\text{ M KOH}$





Trattamento Sistemático di Equilibrio A/B

- Scrivere le reazioni chimiche
- Scrivere l'equazione del bilancio di carica
- Scrivere l'equazione del bilancio di massa
- Scrivere le espressioni delle K_{eq}
- Contare il N° equazioni/N° incognite; se uguale a 1 il sistema è sotto controllo.
- Risolvere il sistema per le incognite.



Come definire le incognite e le equazioni per la soluzione:

1. Identificare le specie implicate all'equilibrio
2. Elencare le costanti di equilibrio
3. Elencare i bilanci di massa
4. Scrivere i bilanci di carica
5. Determinare i coefficienti di attività (se le soluzioni non sono ideali).



Soluzioni Grafiche (1)

Come recuperare le equazioni per la soluzione:

- Identificare le specie presenti *all'equilibrio*
 - H_2O , H^+ , OH^- sono sempre presenti e l'acqua è il solvente (eccesso)
 - $\{\text{H}_2\text{O}\} = 1$ sempre, per cui $\{\text{H}_2\text{O}\}$ non è una incognita
 - H^+ e OH^- sono dette specie di *tipo a*
 - acidi e basi coniugate (o vice versa)
 - Ognuna delle possibili specie dissociate
 - dette specie di *tipo b*
 - sali molto solubili
 - includono ioni non già presenti
 - dette specie di *tipo c*
 - specie che si formano dalla combinazione delle specie *b* e *c*
 - dette specie di *tipo d*
- A concentrazioni elevate si deve analizzare il sistema in funzione dell'**attività** delle specie (**indicate nel proseguo con le parentesi graffe**).



Soluzioni Grafiche (2)

Come recuperare le equazioni per la soluzione

- Elencare le costanti di equilibrio per le reazioni coinvolte:
 - *tipo a*
 - K_w
 - *tipo b*
 - $n-1$ valori di K per ciascun sistema acido/base
 - ❖ dove n è il numero di specie A/B nel sistema
 - *tipo c*
 - nessuna
 - *tipo d*
 - Un valore di K per ciascuna specie.



Soluzioni Grafiche (3)

Come recuperare le equazioni per la soluzione

- **Elencare i bilanci di massa**
 - elencarli per *tipo di ione*
 - ione o molecola nella sua forma più dissociata
 - H₂O, H⁺, OH⁻ esclusi qui
 - $N_{\text{tipo di ione}} = n_{\text{tipo b}} + n_{\text{tipo c}}$
 - semplicemente la legge di conservazione della massa
 - per la fase acquosa:
 - La massa può esser persa per la formazione di fasi gas o solide
 - Include tutte le specie *b*, *c* e *d*.



Come recuperare le equazioni per la soluzione:

- Scrivere il bilancio delle cariche

- elettroneutralità

$$\sum_{\text{cationi}} c_i |z_i| = \sum_{\text{anioni}} c_i |z_i|$$

- Determinare i coefficienti di attività

- determinare la forza ionica della soluzione

- $$I = \frac{1}{2} \sum (M_i \cdot Z_i^2)$$

- Applicare l'equazione di Davies o simili per determinare i coefficienti di attività.

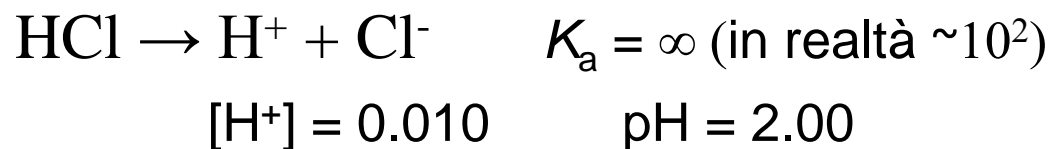


Calcoli (semplificati) - Acidi Forti

➤ due regimi da considerare:

- **alte concentrazioni**

- per es. HCl a concentrazione 0.010 M



- **basse concentrazioni**

- per es. HCl 1.0×10^{-8} M
- $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8}$?

due equilibri da considerare:



deve sussistere il seguente bilancio di carica

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



Calcoli (semplificati) - Acidi Forti

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-8}$$

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

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-8} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-8}[\text{H}^+] + 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$[\text{H}^+] = -9.5 \times 10^{-8}; 1.05 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6.980$$



- Determinazione **Quantitativa** delle concentrazioni relative di acido(i) e base(i) coniugate in soluzione
- Definizione di alcuni termini
 - TOTA - la quantità totale dell'acido $A = C_a$

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

- α_i - frazione di TOTA che ha perso i protoni

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_0 = \frac{[\text{HA}]}{C_a} \\ \alpha_1 = \frac{[\text{A}^-]}{C_a} \end{array} \right.$$



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

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] (C_a - [\text{HA}])}{[\text{HA}]}$$

Elaborando:

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_a}{([\text{H}^+] + K_a)}$$



Risolvendo per α_0 e α_1



$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

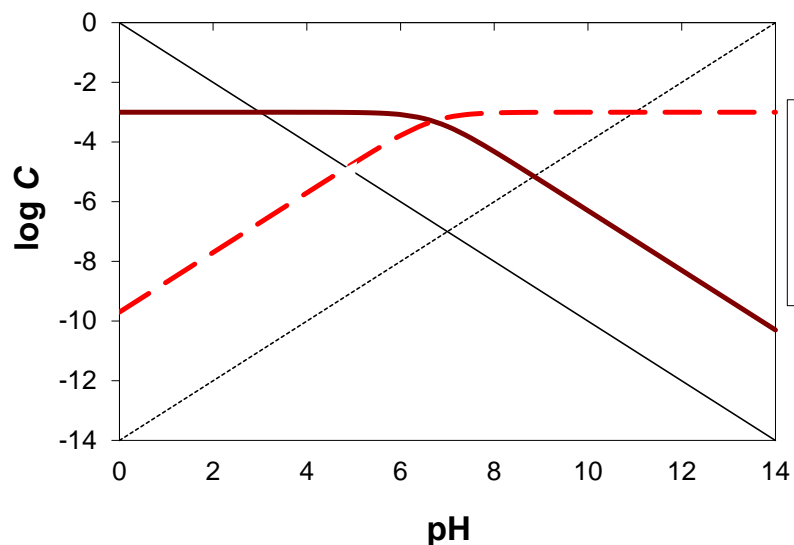
$$\log[\text{HA}] = \log C_a + \log \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

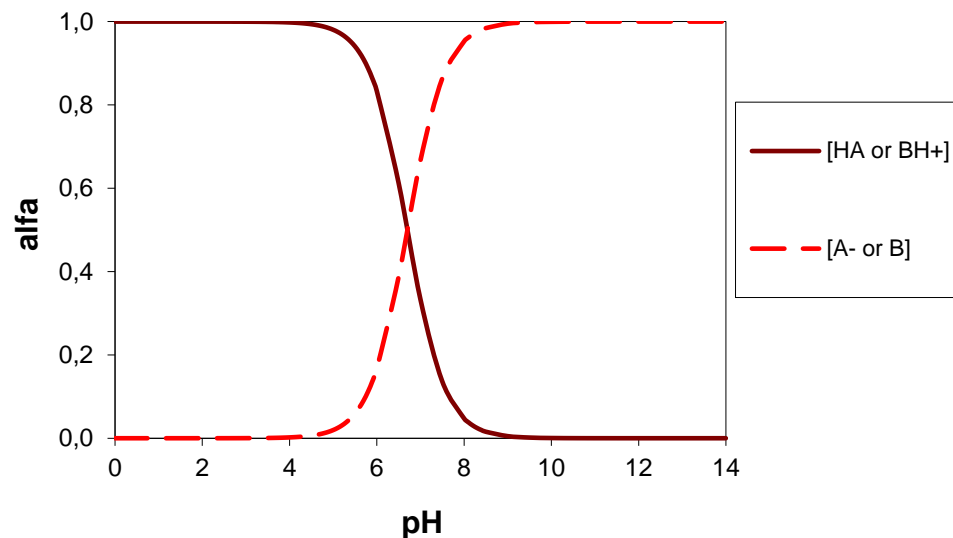
$$\log[\text{A}^-] = \log C_a + \log \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

per una certa K_a , si può **riportare in grafico** la speciazione in funzione del pH

Scala Logaritmica e Aritmetica della composizione frazionale.

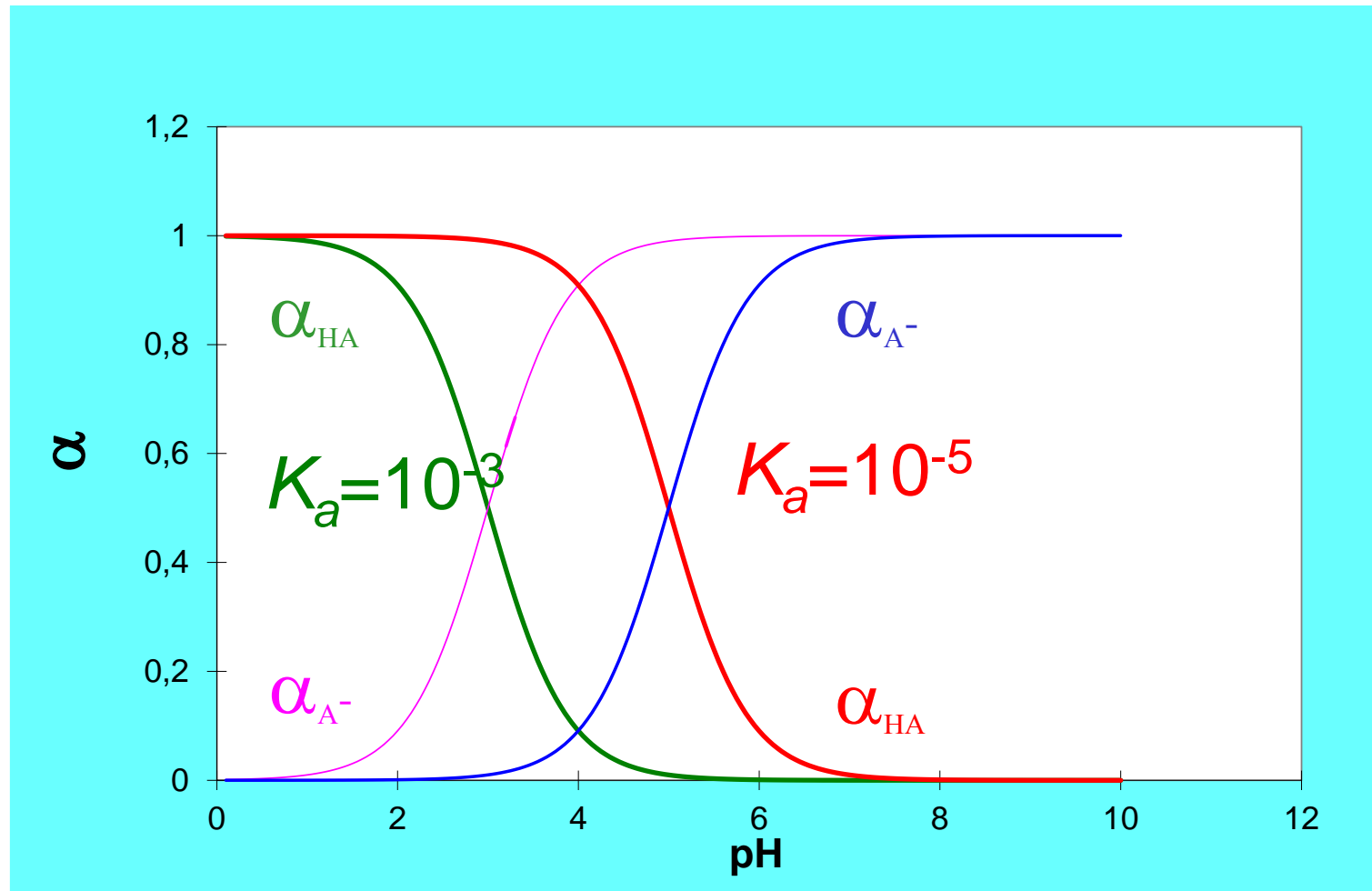


$$C_a = 10^{-3} M$$
$$pK_a = 6.7$$





Composizione Frazionale – Effetto della K_a





Diagrammi log C vs. pH

Aspetti generali dei diagrammi log C vs. pH

- C_a
 - concentrazioni vicino all'acido totale ma non vicino al pK_a
- pK_a
 - a $\text{pH} = pK_a$, $[\text{H}^+] = K_a$
 - $[\text{HA}] = [\text{A}^-] = 0.5 C_a$
- pendenze
 - Le pendenze di $[\text{HA}]$ e $[\text{A}^-] = -1$ o 1
 - Riflettono l'acquisizione o la perdita di un protone
 - La dipendenza dal pH varia in base alla forza dell'acido o della base
 - sia log C che pH su scale logaritmiche.



Diagrammi logC vs. pH (2)

Informazioni nascoste nel diagramma log C-pH diagramma:

- linea orizzontale per $TOTA = C_a$
- linea verticale per pK_a
- al pK_a , punto a -0.3 unità logaritmiche (= 0.5)
- tracciare [HA] da sinistra
 - fino al punto a pK_a con una piccola curvatura alla fine
 - dopo il punto con pendenza -1
- tracciare $[A^-]$ da destra
 - Fino al punto a pK_a con una leggera curvatura alla fine
 - Dopo il punto con una pendenza di $+1$



Esercizio 1.

Domanda: Quale è il pH dell'aceto?

Approccio:

- acido acetico al 5 v/v%, CH_3COOH (AcOH), $\text{p}K_a = 4.76$
- convertire la concentrazione di HOAc in molarità
 - 50 mL di HOAc/1000 mL di soluzione
 - densità HOAc = $1.05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
 - peso molecolare HOAc = $60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - C_a (totale) = $0.88 \text{ M} = 10^{-0.056} \text{ M}$
- Quante incognite, quante equazioni per risolvere analiticamente l'esercizio?

Soluzione Grafica

Quale è il pH dell'aceto (soluzione di AcOH)?

- Usare un **grafico** log C-pH per trovare dove



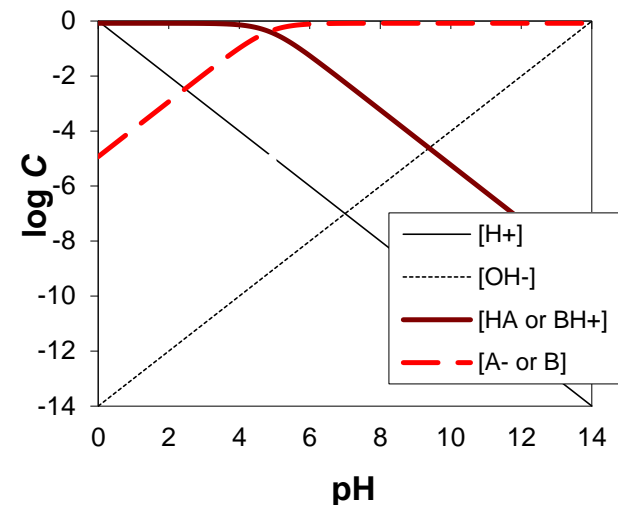
- **Usare un po' d'intuizione chimica**

- HOAc è un acido debole, per cui la sua aggiunta all'acqua abbasserà il pH
- a bassi pH, $\{H^+\} \gg \{OH^-\}$;
come ciò cambia l'equazione di bilanciamento delle cariche?



Con questo assunto dal grafico si ricava:

$$pH = 2.4$$





Bilancio di carica: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-];$

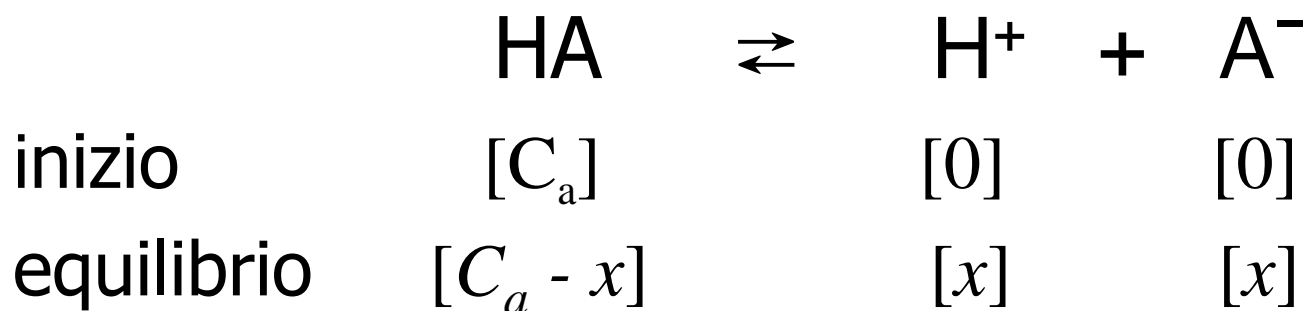
se $[\text{A}^-] \gg [\text{OH}^-]$ allora $[\text{H}^+] \gg [\text{A}^-]$

Bilancio di massa: $C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-];$

se si assume $x = [\text{H}^+] (= [\text{A}^-])$



Calcoli Alternativi (2)



$$K_a = \left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = \frac{x^2}{\text{C}_a - x}$$

$$x^2 + K_a x - K_a \text{C}_a = 0$$

risolvere l'equazione quadratica
o
per approssimazioni successive



Calcoli – Approssimazioni Successive

1. Ignorare x al denominatore

$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x} \approx \frac{x^2}{C_a} \quad \rightarrow \quad x = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

2. Se x è trascurabile rispetto a C_a allora si può ritenere che:

$$(C_a - x) = C_a \quad \text{e i conti sono fatti!}$$

3. Se x è significativo rispetto a C_a allora si usa il valore di x al denominatore e si ricalcola

$$(C_a - x) = C_a'; \quad K_a = \frac{x^2}{C_a'}$$

Calcoli – Approssimazioni Successive (2)

- 4a. Se le variazioni in x sono trascurabili allora i calcoli sono fatti!
 4b. Se la variazione è significativa ripetere 3.

Nel caso dell'aceto, cioè $\text{CH}_3\text{COOH} = C_a$ (totale) = $0.88 \text{ M} = 10^{-0.06} \text{ M}$,
 ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$)

$$K_a = \left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = \frac{x^2}{C_a - x}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.88 - x} \quad (1.75 \times 10^{-5}) \cdot 0.88 = x^2;$$

$$x = 3.92 \times 10^{-3}$$

3.92×10^{-3} è significativo
 rispetto a 0.88? No (0.4%)



Calcoli – Approssimazioni Successive (3)

Se l'acido acetico fosse stato 0.01 M , ripetendo i conti si sarebbe ottenuto:

$$x = 4.18 \times 10^{-4}$$

4.18×10^{-4} è significativo rispetto a 1.00×10^{-2} ?

Si!

$$(C_a - x) = C_a';$$

$$K_a = \frac{x^2}{C_a'}$$

$$(1.00 \times 10^{-2} - 4.2 \times 10^{-4}) = 0.96 \times 10^{-2}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{9.6 \times 10^{-3}}$$

$$1.7 \times 10^{-7} = x^2; \quad x = 4.1 \times 10^{-4}$$



Calcoli – Approssimazioni Successive (4)

x è variato per cui si deve continuare.

$$(C_a - x) = C_a';$$

$$K_a = \frac{x^2}{C_a'}$$

$$(1.00 \times 10^{-2} - 4.1 \times 10^{-4}) = 0.96 \times 10^{-2}$$

$$x = 4.1 \times 10^{-4} = [\text{H}^+] = [\text{A}^-]$$

$$\text{pH} = 3.39$$

$$[\text{HA}] = 9.6 \times 10^{-3}$$

Per le basi valgono i trattamenti analoghi usando $K_b = K_w/K_a$

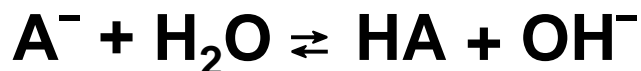
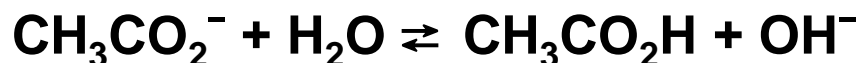
Sale di un Acido Debole

Stabilire il pH di una soluzione di Acetato di Sodio - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ - 0.10 M.

N.B.: I sali si dissociano **COMPLETAMENTE**



Ma in soluzione avviene l'idrolisi dell'anione acetato (base debole):



$$K_b = \left(\frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right); \quad \text{H}_2\text{O} + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$$

iniz.	0.10	0	0
-------	------	---	---

equil.	0.10 - x	x	x
--------	----------	---	---

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



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = 5.71 \cdot 10^{-10}$$

pH del Sale Sodico di un Acido Debole

$$5.71 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.10 - x} \approx 5.71 \times 10^{-11} = x^2$$

$$x = 7.56 \times 10^{-6} = [\text{OH}^-]$$

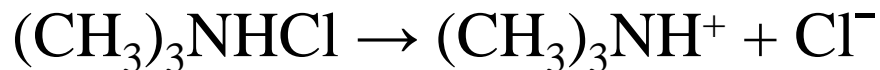
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{7.56 \times 10^{-6}}$$

$$[\text{H}^+] = 1.32 \times 10^{-9}$$

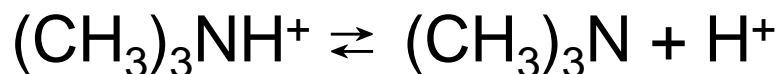
$$\text{pH} = 8.88$$

Idrolisi di Sali di Basi Deboli Monoprotiche

Determinare il pH di una soluzione 0.10 M di cloruro di trimetilammonio.

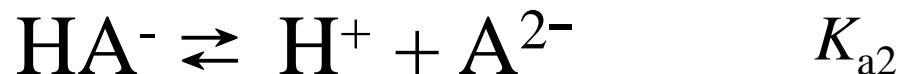


Che reazione avviene in soluzione?



$$K_a = \left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = 1.55 \times 10^{-10} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} = 6.45 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad \rightarrow \quad x = 3.87 \times 10^{-6} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 5.41$$



$$K_{a1} > K_{a2}$$

?

Bilancio di massa: C_a è la concentrazione totale dell'acido

$$C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot K_{a1}}{[\text{H}^+]}$$

Calcolo della Composizione Frazionale di H₂A

$$[\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot K_{a1}}{[\text{H}^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$C_a = [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}$$

Composizione Frazionale di H₂A

$$C_a = [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$C_a = [\text{H}_2\text{A}] \cdot \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a2} \cdot K_{a1}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

Composizione Frazionale di H₂A (forma non ionica / totale specie):

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_a} = \frac{[\text{H}^+]^2}{([\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2})} = \alpha_{\text{H}_2\text{A}}$$

Composizione Frazionale di H₂A e HA⁻

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_a} = \frac{[\text{H}^+]^2}{([\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2})} = \alpha_{\text{H}_2\text{A}}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

$$\frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{C_a \cdot K_{a1}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{([\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2})}$$

Composizione Frazionale di H₂A

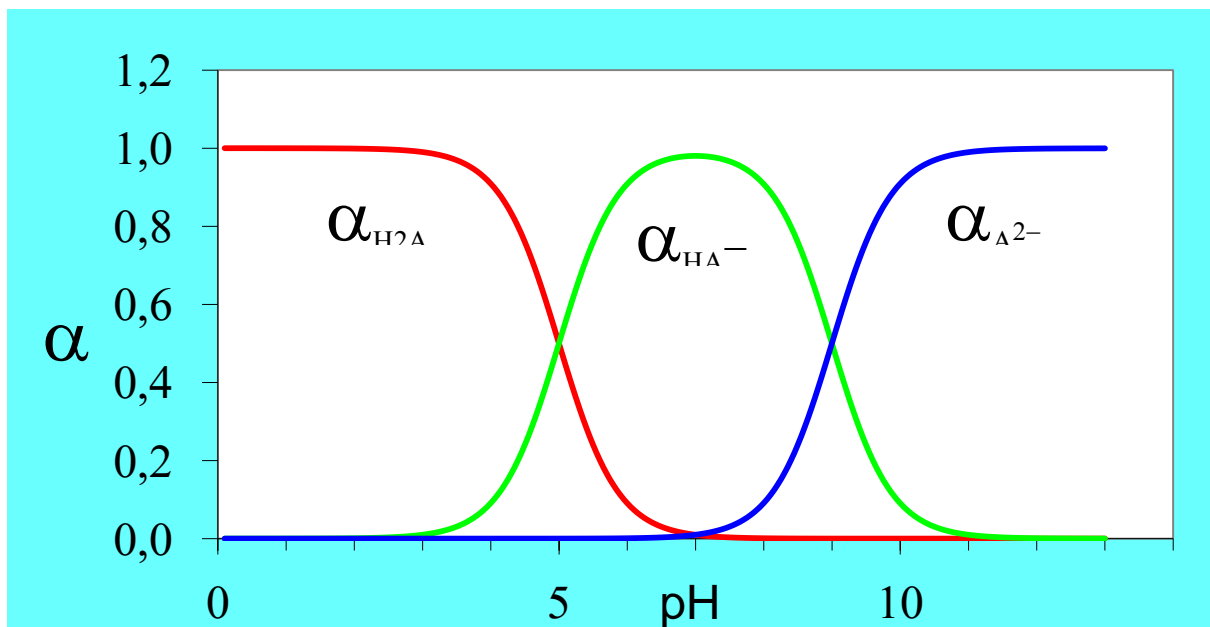
Noto che:

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [HA^-]}{[H^+]}$$



$$\frac{[HA^-]}{C_a} = \frac{K_{a1} \cdot [H^+]}{([H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2})} = \alpha_{HA^-}$$

$$\frac{[A^{2-}]}{C_a} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{([H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2})} = \alpha_{A^{2-}}$$



$$K_{a1} = 10^{-5}$$

$$K_{a2} = 10^{-9}$$

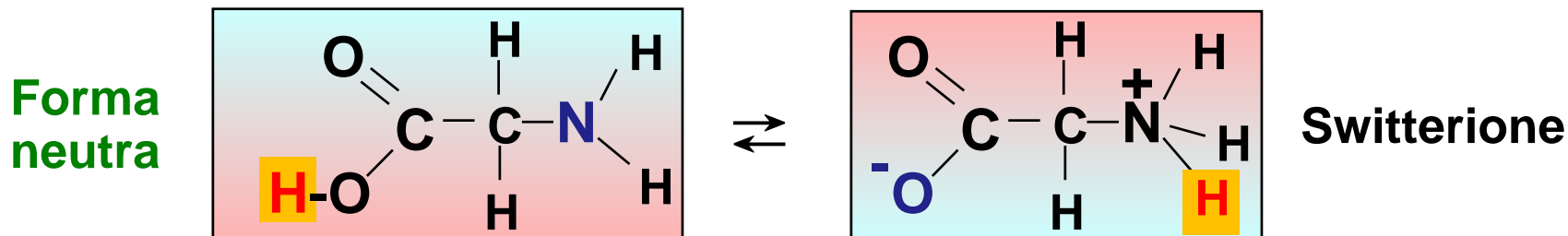
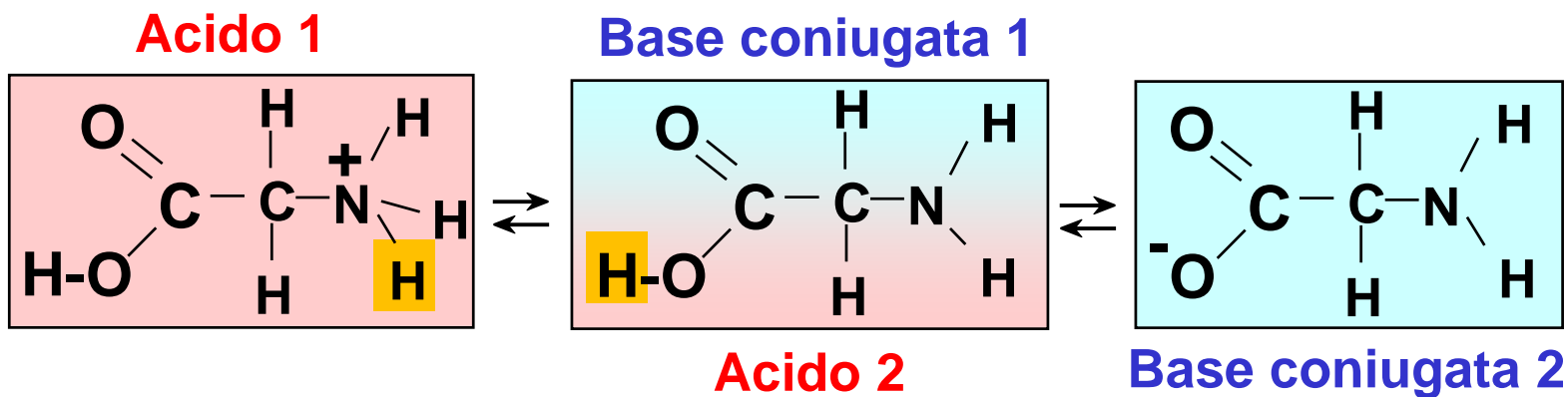


Per un acido biprotico (e anche per i poliprotici in genere) si definiscono due condizioni rilevanti:

- Il pH **Isoionico** è il pH di una soluzione della forma neutra di un acido poliprotico.
- Il pH **Isoelettrico** è il pH di una soluzione di un acido poliprotico in cui la concentrazione della forma(e) anionica = la concentrazione della forma(e) cationica.



a) Coppie A/B in un amminoacido





Sol. Isoionica per un Acido Biprotico

Isoionica - H_2A^+



pH = ?

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{HA}] + K_{a1} \cdot K_w}{K_{a1} + [\text{HA}]} \right)^{1/2}$$

perché?

Sol. Isoionica per un Acido Biprotico (2)

Bilancio di carica (HA è composto neutro!):

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] - [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{OH}^-];$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_{a2}[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} \quad [\text{H}_2\text{A}^+] = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}]}{K_{a1}} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HA}]}{K_{a1}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a2}[\text{HA}] - \frac{[\text{H}^+]^2[\text{HA}]}{K_{a1}} + K_w$$

Sol. Isoionica per un Acido Biprotico (3)

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a2}[\text{HA}] - \frac{[\text{H}^+]^2[\text{HA}]}{K_{a1}} + K_w$$

$$[\text{H}^+]^2 + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{HA}]}{K_{a1}} = K_{a2}[\text{HA}] + K_w$$

$$[\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{[\text{HA}]}{K_{a1}} \right) = K_{a2}[\text{HA}] + K_w$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a2}[\text{HA}] + K_w}{\left(1 + \frac{[\text{HA}]}{K_{a1}} \right)} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{HA}] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [\text{HA}]}$$



Sol. Isoelettrica per un Acido Biprotonico

Isoelettrica - H_2A^+

al punto isoelettrico $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$



pH = ?



Soluzione Isoionica/Isoelettrica

Isoelettrica - H_2A^+ ; $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$

$$[\text{H}_2\text{A}^+] = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}]}{K_{a1}} \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HA}]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$



Sol. Isoionica/Isoelettrica di Acido Biprotico

➤ Isoionica - H_2A^+

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [HA] + K_{a1} \cdot K_w}{K_{a1} + [HA]} \right)^{1/2}$$

➤ Isoelettrica - H_2A^+

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

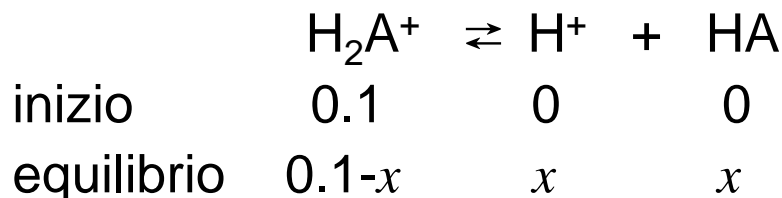


Calcoli su Acidi Poliprotici

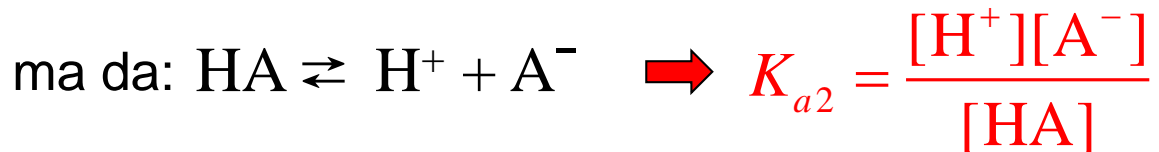
Determinare la composizione e il pH di una soluzione 0.100 M di acido biprotico. ($K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-10}$).

Risoluzione:

- H_2A^+ è un acido debole ma molto più forte di HA
- Si assume una dissociazione trascurabile di HA (si tratta H_2A^+ come un acido monoprotico):



$$x = 9.51 \times 10^{-3} = [H^+] = [HA] \quad [H_2A^+] = 0.1 - x = 9.0 \times 10^{-2}$$



$\rightarrow [A^-] = K_{a2} = 1.0 \times 10^{-10} \quad [HA] \gg [A^-]; \quad \text{assunto valido}$

Calcoli su Acidi Poliprotici (2)

NaHA 0.100 M

$K_{a2} = 1.00 \times 10^{-10} : K_{b2} = 1.00 \times 10^{-11}$ ($K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$)

$$[H^+] = \left(\frac{10^{-3} 10^{-10} [0.100] + 10^{-3} 10^{-14}}{10^{-3} + [0.100]} \right)^{1/2}$$

$$[H^+] = 3.14 \times 10^{-7} \quad \text{pH} = 6.50$$

se $K_{a2}[HA^-] \gg K_w \rightarrow [H^+] \cong \left(\frac{K_{a1} K_{a2} [HA^-]}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{1/2}$

se $K_{a2}[HA^-] \gg K_w$ e $[HA^-] \gg K_{a1} \rightarrow [H^+] \cong \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$

Calcoli su Acidi Poliprotici (3)

NaHA $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$

$(K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}; K_{a2} = 1.00 \times 10^{-10})$

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{K_{a1} K_{a2} [\text{HA}^-] + K_{a1} K_w}{K_{a1} + [\text{HA}^-]} \right)^{1/2}$$

$$[\text{H}^+] = 2.35 \times 10^{-7}$$

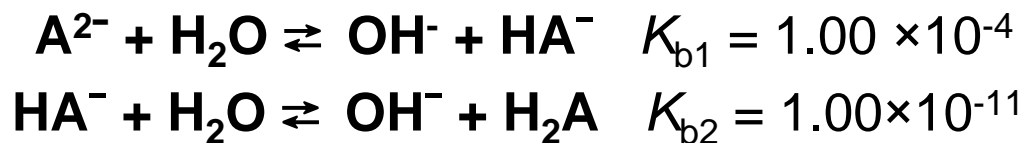
$$\text{pH} = 6.630$$

$$[\text{H}_2\text{A}^+] = 2.34 \times 10^{-7}$$

$$[\text{A}^-] = 4.26 \times 10^{-7}$$



Base Biprotica

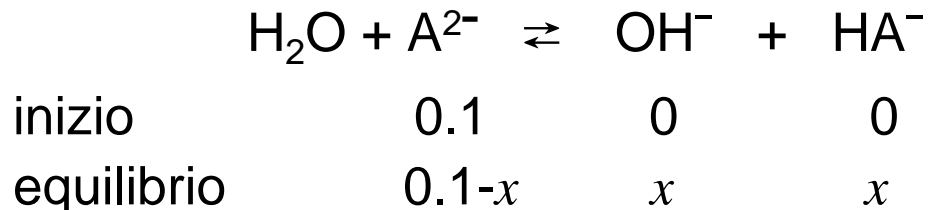


$K_w = K_a K_b$ richiede la stessa coppia base acido coniugato

$$K_w = K_{a1} K_{b2} = K_{a2} K_{b1}$$

- A^{2-} è una base debole, ma molto più forte di HA^-
- Si assume trascurabile l'associazione di HA^- (trattare A^{2-} come una base monoprotica)

Esempio: Na_2A 0.100 M



$$x = 3.1 \times 10^{-3} = [\text{OH}^-] = [\text{HA}^-] \quad [\text{H}^+] = 3.2 \times 10^{-12} \quad \text{pH} = 11.50$$

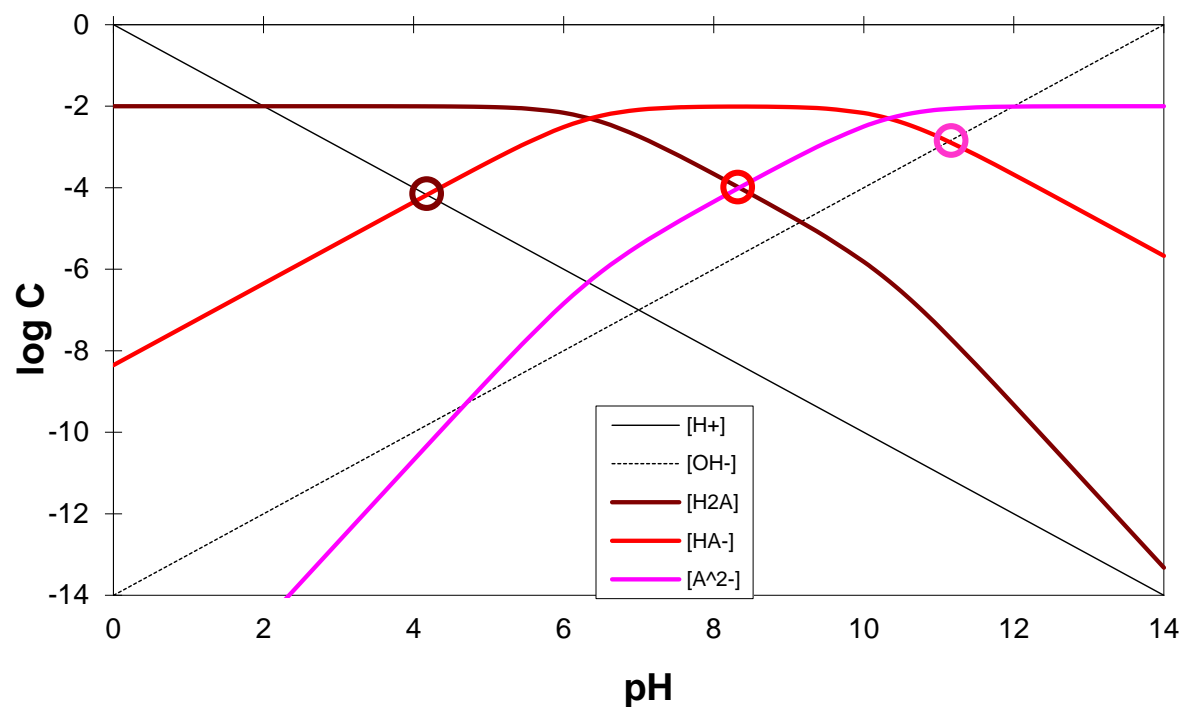
$$[\text{A}^{2-}] = 0.1 - x = 9.7 \times 10^{-2} \quad [\text{H}_2\text{A}] = 9.9 \times 10^{-12} \quad \text{assunto valido!}$$



Sistema Carbonato

Cosa si aggiunge?	Bilancio di carica	pH
10^{-2} M Na_2CO_3	$\{\text{HCO}_3^-\} \approx \{\text{OH}^-\}$	11.15
10^{-2} M NaHCO_3	$\{\text{H}_2\text{CO}_3\} \approx \{\text{CO}_3^{2-}\}$	8.30
10^{-2} M H_2CO_3	$\{\text{H}^+\} \approx \{\text{HCO}_3^-\}$	4.35

log C vs. pH per un Acido Diprotico





Quale è il pH di una soluzione contenente NaHCO_3 $10^{-3} M$ e acido fluoridrico $10^{-4} M$?

- acido fluoridrico
 - HF
 - Non si può conservare o usare in recipienti di vetro
- $10^{-3} M \text{NaHCO}_3$ da solo
 - \rightarrow pH 8.3

1. Identificare le specie attese all'equilibrio
2. Elencare le costanti di equilibrio
3. Elencare i bilanci di massa
4. Scrivere il bilancio di carica
5. Determinare i coefficienti di attività



Bilancio di carica

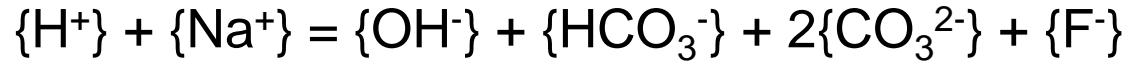
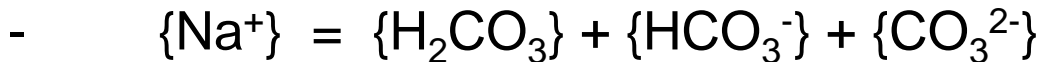
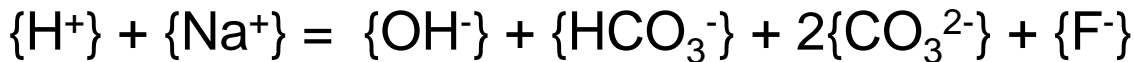


diagramma log C vs. pH

- Per acidi monoprotici e diprotici

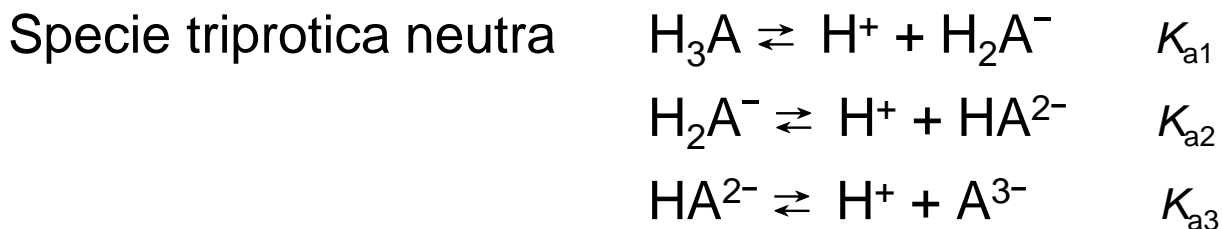
Sottrarre TOTNa = TOTCO₃



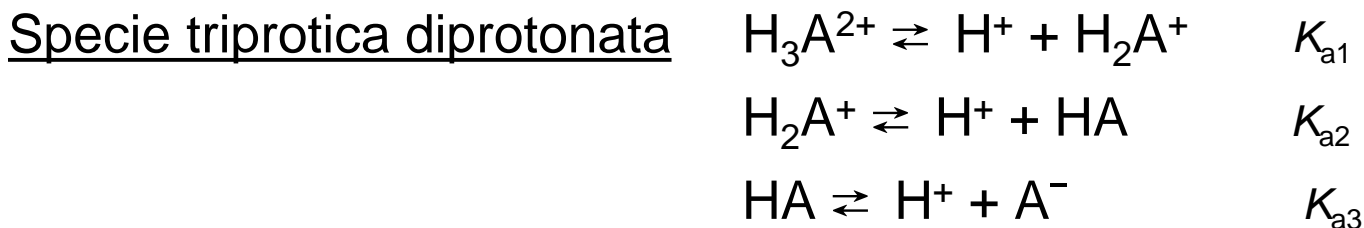
Esaminare il grafico log C vs. pH



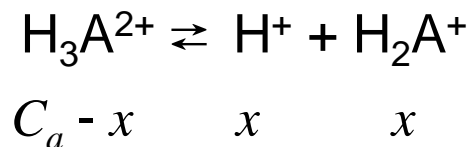
Acido Triprotico

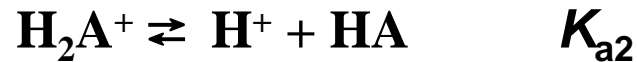


$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$



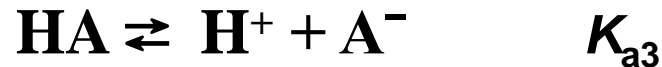
➤ trattarlo come acido monoprotico





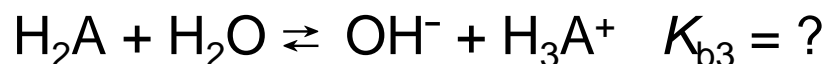
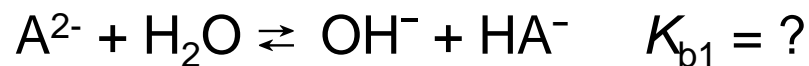
forma intermedia H_2A^+

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[H_2A^+] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [H_2A^+]} \right)^{1/2}$$



forma intermedia HA

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a2}K_{a3}[HA] + K_{a2}K_w}{K_{a2} + [HA]} \right)^{1/2}$$

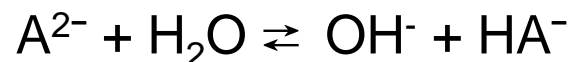


$$K_w = (K_{b1}) (K_{a3})$$

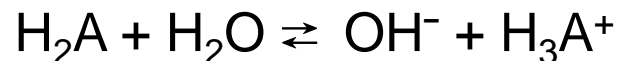
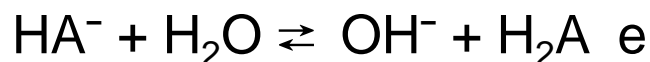
$$K_w = (K_{b2}) \cdot (K_{a2})$$

$$K_w = (K_{b3}) \cdot (K_{a1})$$

base triprotica:



trattarla come base monoprotica:



forme intermedie:



Esempio: Calcolo del pH di Soluzione TPS

Quale è il pH di una soluzione di “TSP”?

- TSP è il fosfato trisodico (Na_3PO_4)
 - Comune agente per pulizia (piastrelle, dentiere)
 - Peso molecolare: 164 *uma*
 - Uso tipico: $\frac{1}{4}$ tazza di TSP per gallone di acqua
 - $\frac{1}{4}$ tazza = 118 mL; 1 gallone = 3.78 L
 - densità $1.62 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
 - $\text{TOTPO}_4 = C_b = 0.31 \text{ M} = 10^{-0.51} \text{ M}$
1. Identificare le specie attese all'equilibrio
 2. Elencare le costanti di equilibrio
 3. Elencare i bilanci di massa
 4. Scrivere il bilancio di carica
 5. Determinare i coefficienti di attività

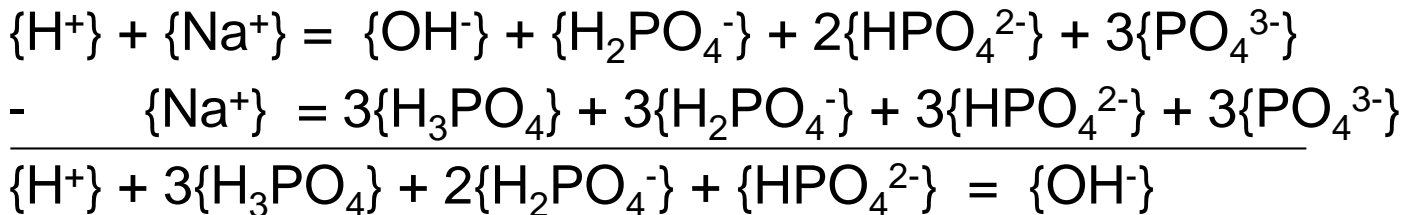
Esempio 3: pH di Soluzione di TPS

Bilancio di carica



Modificare per rimuovere i termini grandi

- $TOTNa = 3 \text{ TOTPO}_4$
- sottrarre $TOTNa$ da LHS; sottrarre 3 TOTPO_4 da RHS



➤ Esaminando il grafico log C-pH:



$$pH = 12.9$$



Titolazioni - Definizioni

- Le titolazioni **Acido/Base** implicano l'aggiunta quantitativa di una base ad una soluzione acida o di un acido ad una soluzione basica
- Determinare **il pH in funzione della quantità di titolante aggiunto**
- **Punto di equivalenza** - la quantità del titolante aggiunto è esattamente la quantità necessaria per la reazione stechiometrica con l'analita
«**numero uguale di moli di acido e base** (NON coppia acido/base coniugata acido/base)»



Titolazioni - Forte/Forte

Costruire la curva di titolazione quando si aggiunge HCl 0.1000 *M* a 50.00 *mL* di una soluzione di NaOH $1.000 \cdot 10^{-2}$ *M*.

Che reazione avviene?



Punto di Equivalenza (V_e):

$$(mL \text{ acido}) \times (M \text{ acido}) = (mL \text{ base}) \times (M \text{ base})$$

$$(mL \text{ HCl}) \times (0.1000) = (50) \times (0.01000)$$

$$\begin{aligned} mL \text{ HCl} &= 5.000 = V_e \\ &= 5.000 \times 10^{-1} \text{ mmoli H}^+ \end{aligned}$$



Titolazioni - Forte/Forte

➤ $V < V_e$



inizio $(V)(M)$ $0.5 \text{ mmol} = (50 \text{ ml}) \times (0.01 \text{ M})$

equilibrio 0 $0.5 - (V)(M)$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{0.5 - (V)(M)}{50 \text{ mL} + V} \right) \left(\frac{1 \text{ Molare}}{1000 \text{ mMolare}} \right)$$

➤ $V > V_e$



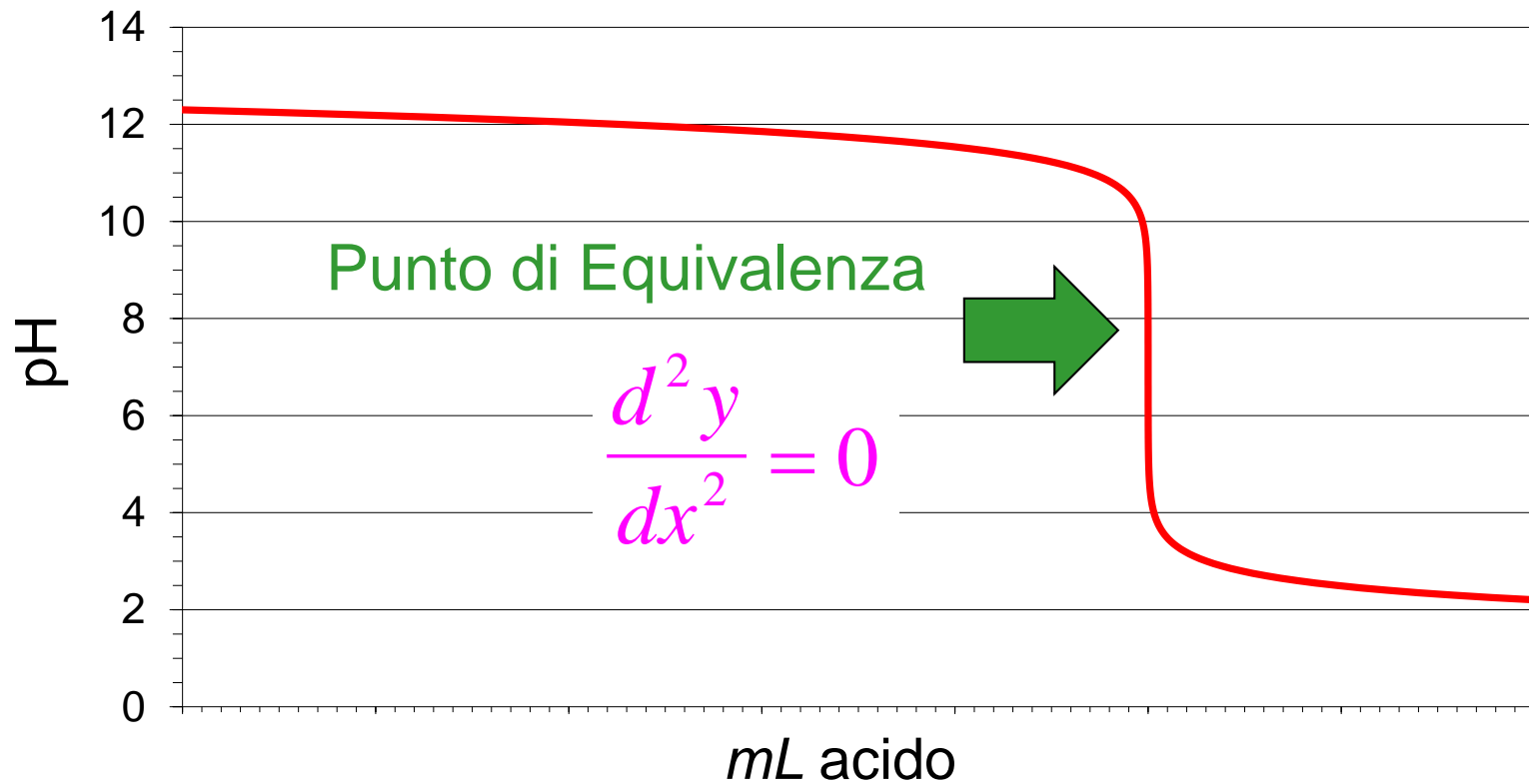
inizio $(V)(M)$ $0.5 \text{ mmol} = (50 \text{ ml}) \times (0.01 \text{ M})$

equilibrio $(V)(M) - 0.5$ 0

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{(V)(M) - 0.5}{50 \text{ mL} + V} \right) \left(\frac{1 \text{ Molare}}{1000 \text{ mMolare}} \right)$$

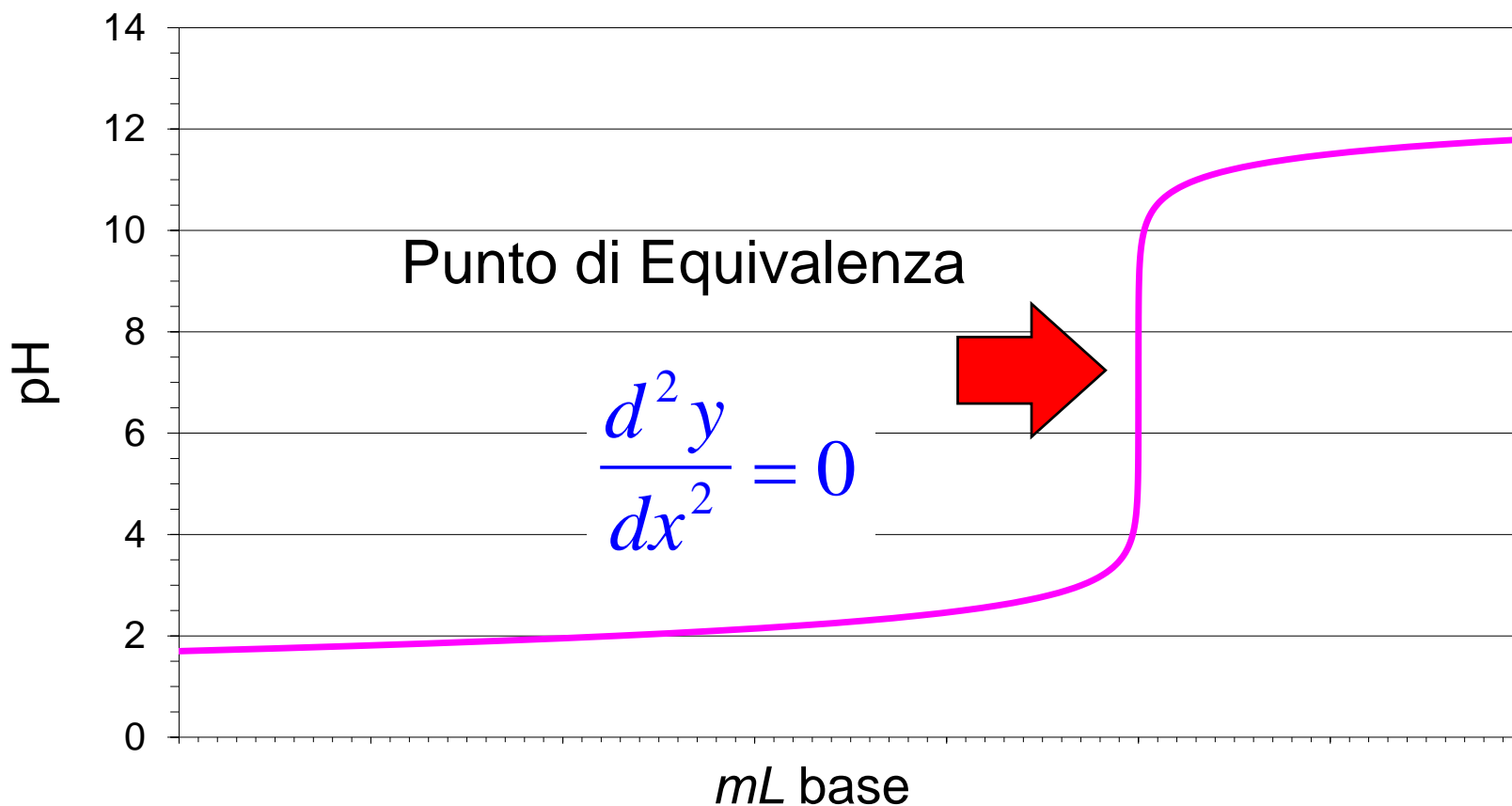


Titolazioni di Basi Forti con Acidi Forti





Titolazioni di Acidi Forti con Basi Forti



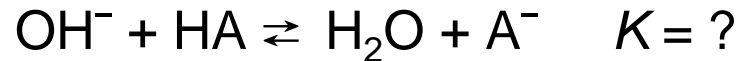


Titolazioni - Acido debole/base forte

Titolare una soluzione di acido debole (HA) con la base forte (OH⁻)



Quale è la reazione della titolazione?



- In dipendenza dalla quantità di titolante aggiunto, dominano differenti reazioni.
- Esistono 4 regioni da considerare
 - **Regione 1:** $V = 0$

	HA	\rightleftharpoons	H ⁺	+	A ⁻
inizio	C_a		0		0
equilibrio	$C_a - x$		x		x

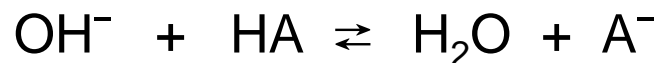
PROBLEMA di ACIDO DEBOLE

$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x}$$



Titolazioni - Acido debole/base forte

Regione 2: $0 < V < V_e$



inizio	$(V)(M)$	$(F)(V_a)$	0
equilibrio	0	$(F)(V_a) - (V)(M)$	$(V)(M)$

TAMPONE! (si noti i calcoli sono in moli)

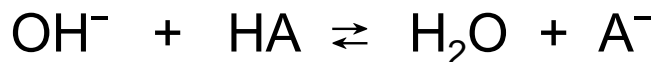
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

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



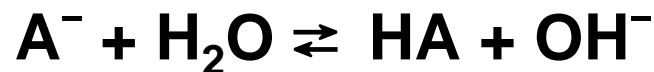
Titolazioni - Acido debole/base forte

Regione 3: $V = V_e$



inizio	$(V)(M)$	$(F)(V_a)$	0
equilibrio	0	0	$(F)(V_a)$

Equivalente ad una soluzione di A^-



inizio	C_a'	0	0
equilibrio	$C_a' - x$	x	x

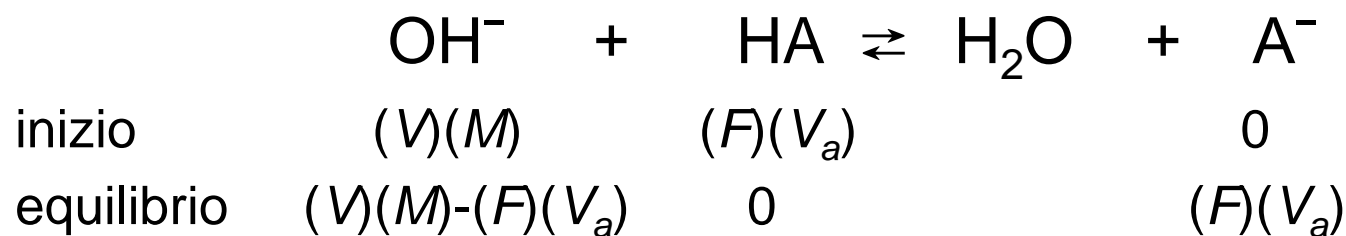
$$C_a' = \frac{(C_a)(V_a)}{(V_a + V_e)} \quad K_b = \frac{x^2}{C_a' - x}$$

il numero di moli è lo stesso ma il volume è aumentato, perciò la concentrazione formale diminuisce



Titolazioni - Acido debole/base forte

➤ Regione 4: $V > V_e$

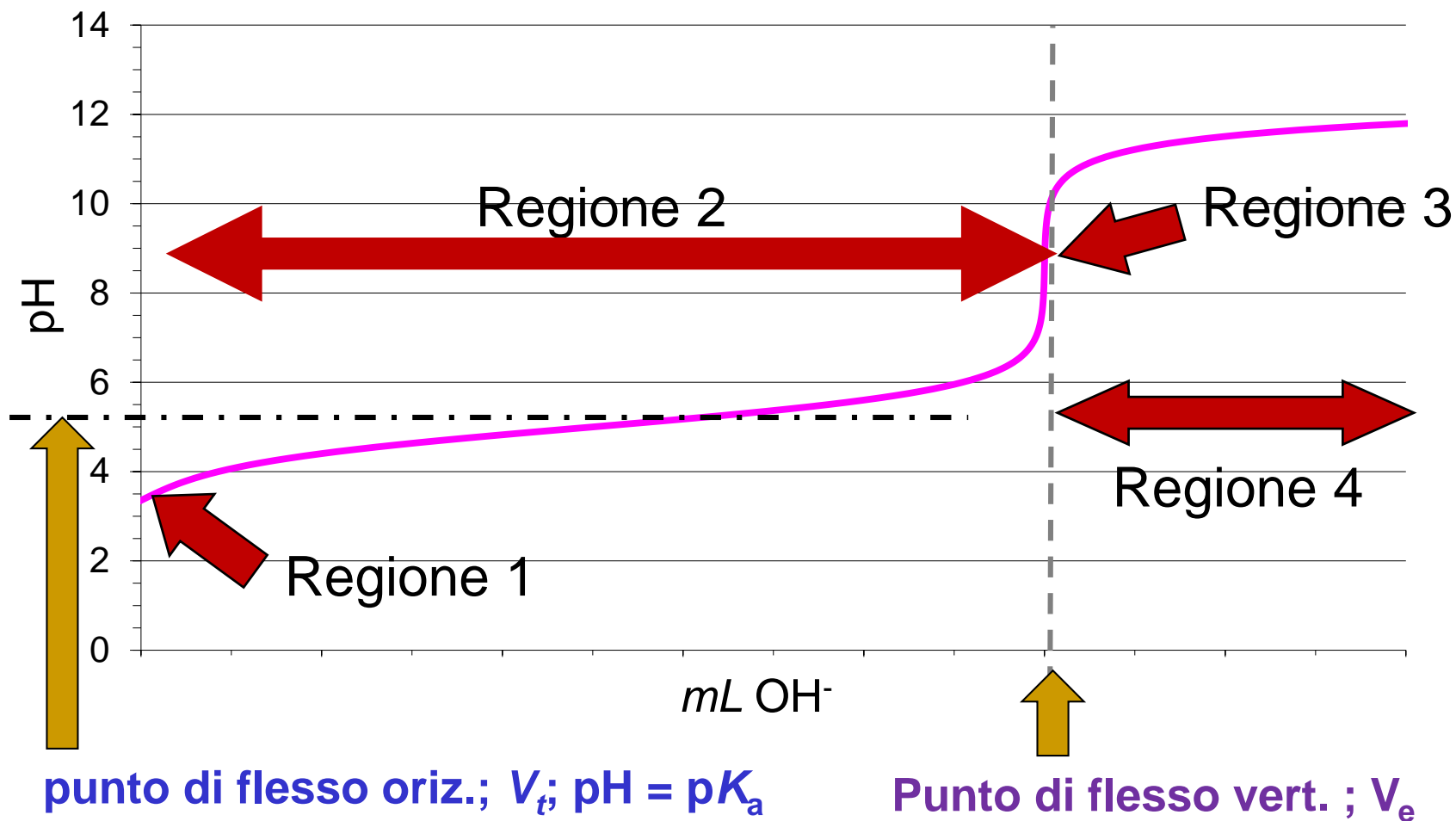


Eccesso OH^-

$$[\text{OH}^-] = \frac{(V)(M) - (C_a)(V_a)}{V_a + V}$$

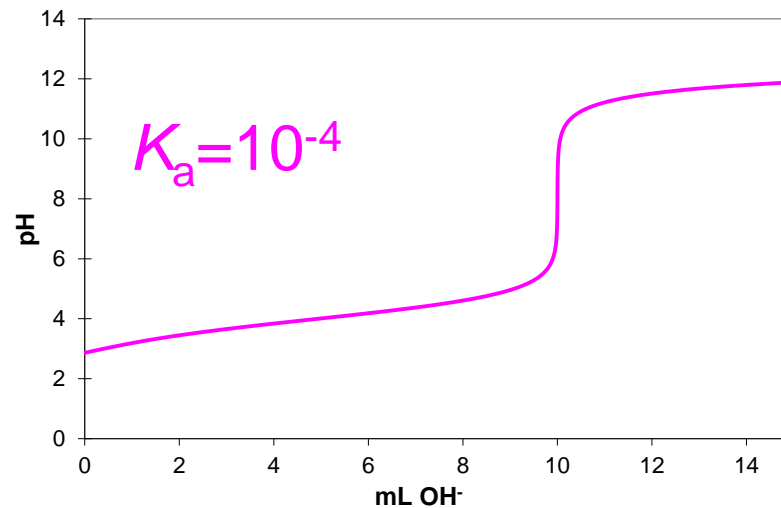
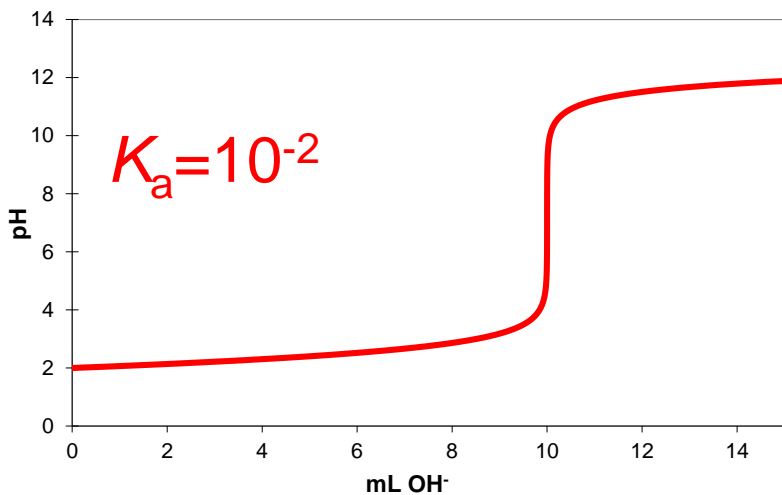
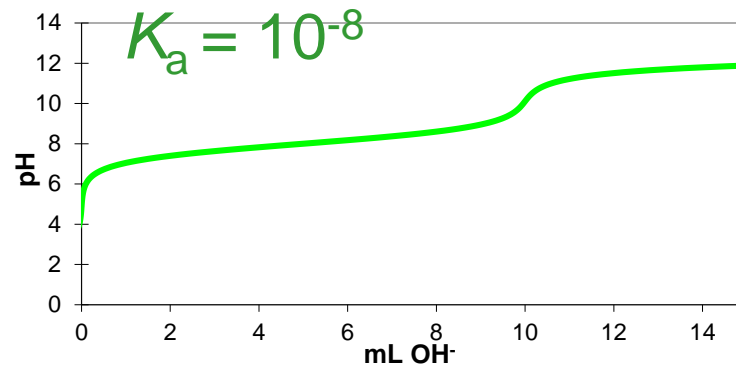
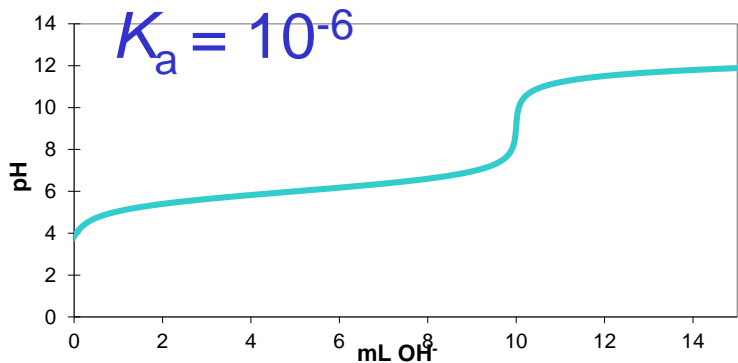


Titolazioni - Acido debole/base forte



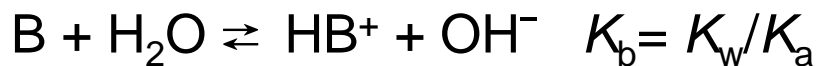


Titolazioni - Acido debole/base forte: Effetto del valore di K_a

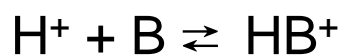


Titolazioni - Base debole/Acido forte

Titolare B con HCl



Reazione di Titolazione



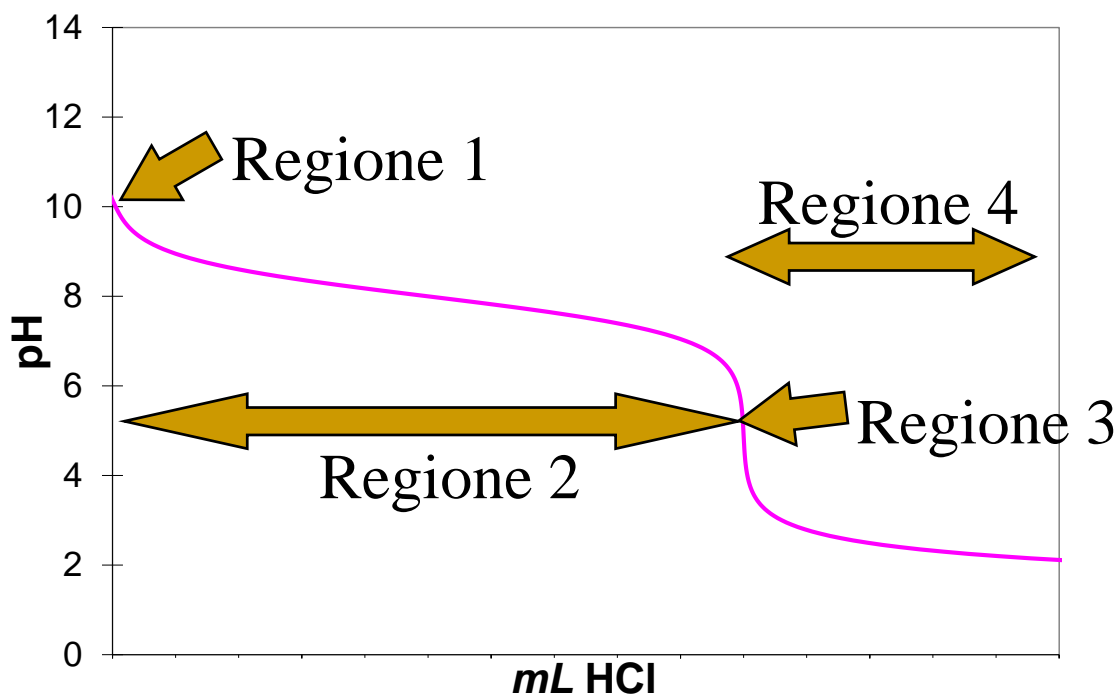
$$K_b = ?$$

Regione 1: $V = 0$; Base debole

Regione 2: $V < V_e$; Tampone

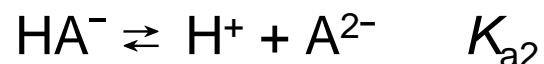
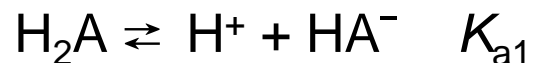
Regione 3: $V = V_e$; Acido coniugato

Regione 4: $V > V_e$; Eccesso H^+



Titolazione Acido Diprotico

- Due dissociazioni acide



- Due “punti di equivalenza”

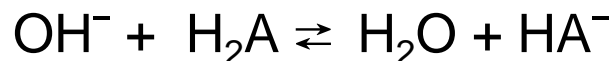
- reazione del primo protone - V_{e1}
- reazione del secondo protone - V_{e2}

Regione 1; $V = 0$



Acido debole

Regione 2; $V < V_{e1}$

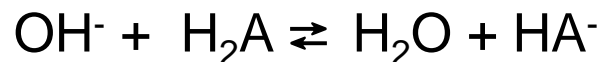


Tampone: H_2A , HA^- , $\text{p}K_{a1}$



Titolazione Acido Diprotico

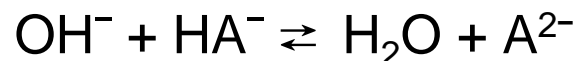
Regione 3; $V = V_{e1}$



reazioni stechiometriche di H_2A

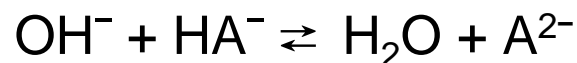
HA^- in soluzione - forma intermedia (notare che C_a è cambiato per diluizione)

Regione 4; $V_{e1} < V < V_{e2}$



Tampone: HA^- , A^{2-} , $\text{p}K_{a2}$

Regione 5; $V = V_{e2}$



reazione stechiometrica di HA^-

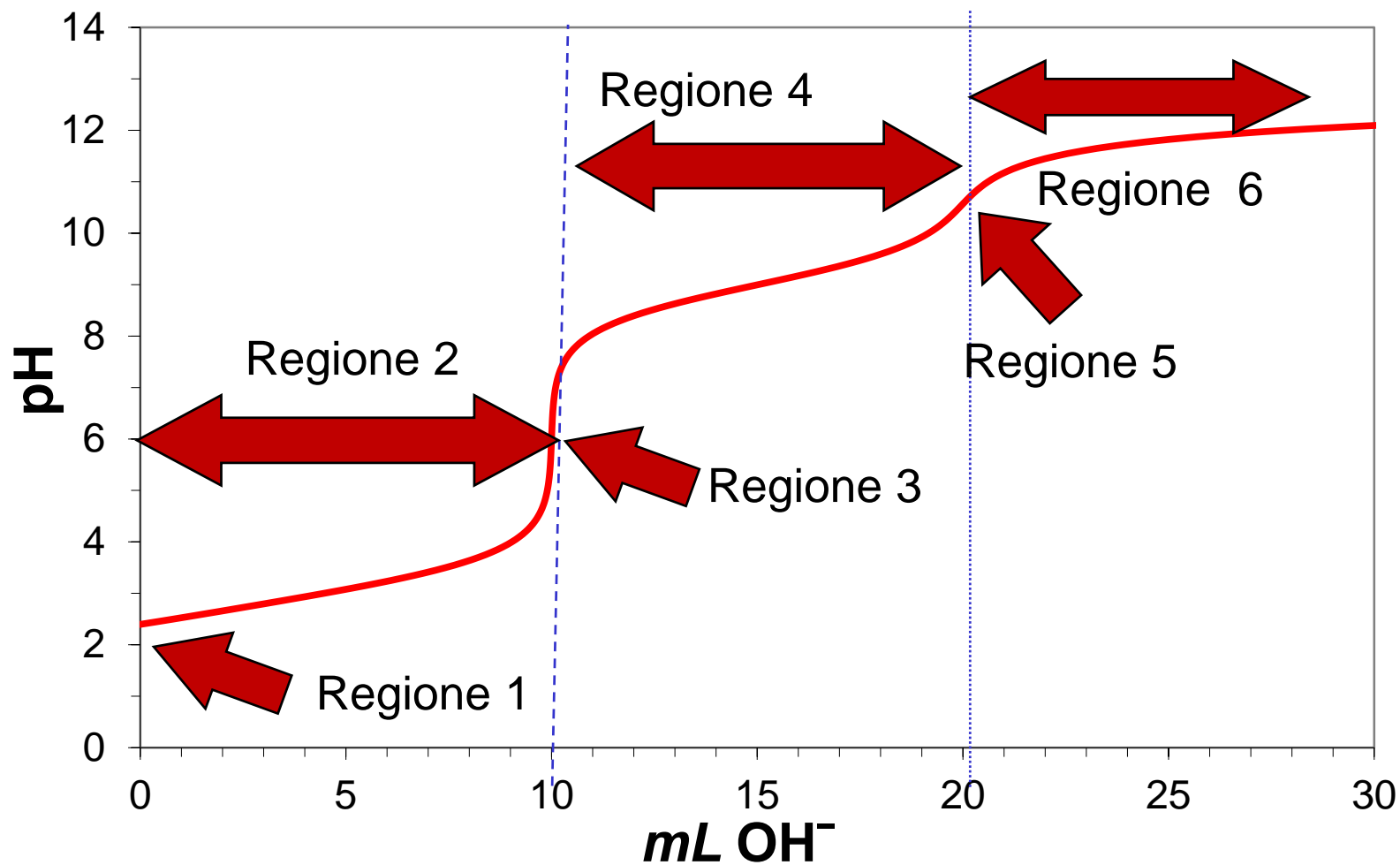
soluzione di A^{2-} - Base debole (notare che C_a è cambiato per diluizione)

Regione 6; $V > V_{e2}$

HA^- è un reagente limitante - eccesso di OH^-



Titolazione Acido Diprotico



Titolazione Acido Diprotico – Esempio

Tracciare la curva di titolazione di 50.00 mL di una soluzione acido diprotico $2.00 \times 10^{-2} M$ ($pK_{a1} = 3$; $pK_{a2} = 9$) con una soluzione di LiOH $1.000 \times 10^{-1} M$.

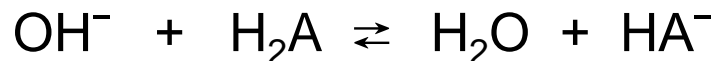
Risoluzione: (dati)



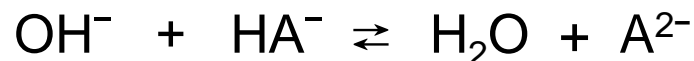
$$C_a = 2.00 \times 10^{-2} M, V_a = 50.00 mL$$

Base forte: LiOH $1.000 \times 10^{-1} M$

Per H_2A , due punti di equivalenza!



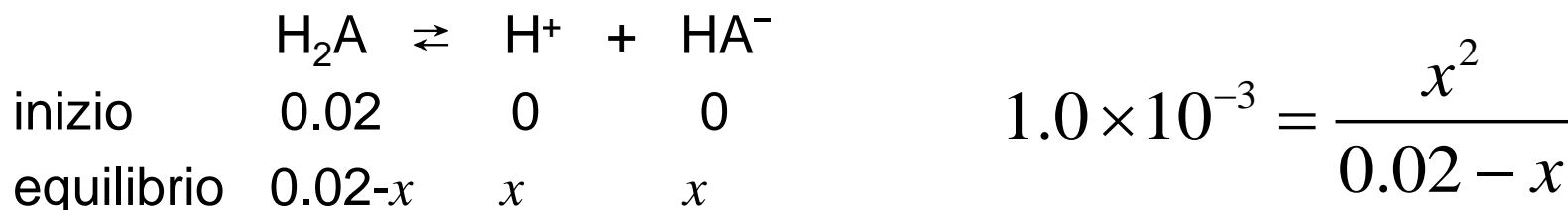
$$V_{e1} = 10.00 mL = 1.000 mmole$$



$$V_{e2} = 20.00 mL = 2.000 mmoli \quad \text{in generale: } (V_{ex} = x \times V_{e1})$$

Titolazione Acido Diprotico – Esempio

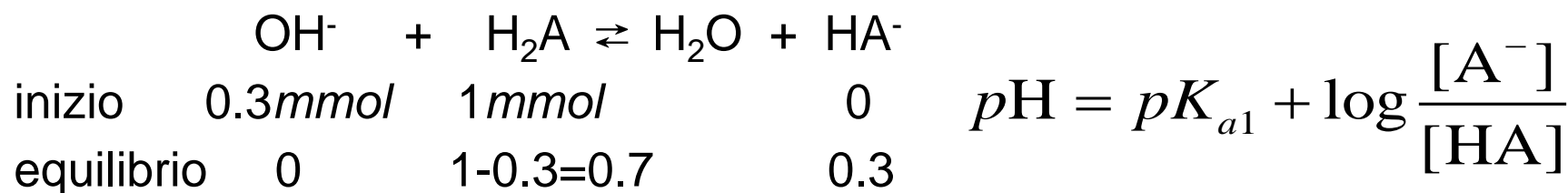
Regione 1: $V = 0$



$$x = 4.00 \times 10^{-3} = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] \quad \text{pH} = 2.400$$

$$[\text{HA}] = 0.02 - x = 1.60 \times 10^{-2}$$

Regione 2: $V = 3.00 \text{ mL}$

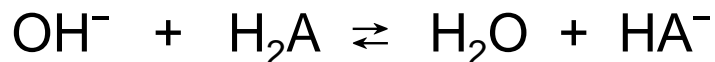


$$\text{pH} = 3.000 + \log \frac{0.3}{0.7} = 2.632$$



Titolazione Acido Diprotico – Esempio

Regione 3: $V = V_e$



in. (10)(.1) (.02)(50)

0

eq. 0

0

(.02)(50)

Forma Intermedia ! HA

$$F' = \frac{(F)(V_a)}{(V_a + V_e)} = \frac{(0.02)(50)}{50 + 10} = 1.67 \times 10^{-2}$$

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA]} \right)^{1/2}$$

$$V = 10.00 \text{ mL} = V_e$$

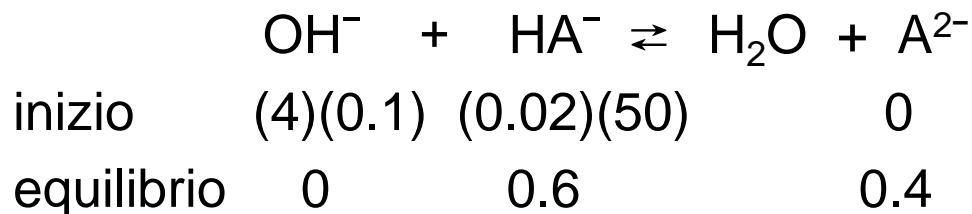
$$[H^+] = 9.71 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6.013$$



Titolazione Acido Diprotico – Esempio

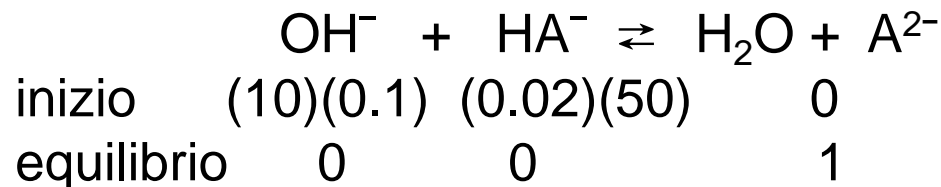
Regione 4: $V = 14.00 \text{ mL}$ (10 mL per V_{e1} + 4.00 mL)



$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad pH = 9.000 + \log \frac{0.4}{0.6} = 8.824$$

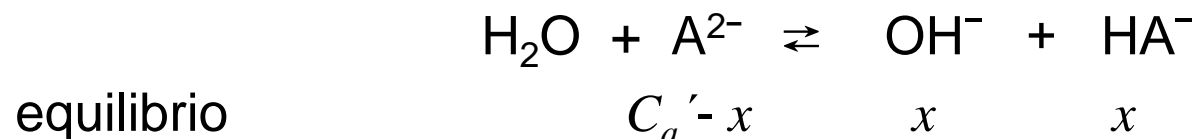
Titolazione Acido Diprotico – Esempio

Regione 5; $V = 20.00 \text{ mL} = V_{e2}$ (10 ml per V_{e1} + 10.00 mL)



$$C_a' = \frac{(C_a)(V_a)}{(V_a + V_e)} = \frac{(0.02)(50)}{50 + 20} = 1.43 \times 10^{-2} \text{ M}$$

- reazione stechiometrica di HA^-
- soluzione di A^{2-} - Base Debole



$$K_{b1} = \frac{x^2}{0.0143 - x} \quad 1.0 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.0143 - x}$$

$$x = 3.73 \times 10^{-4} = [\text{OH}^-] \quad \text{pOH} = 3.428 \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 10.572$$



Titolazione Acido Diprotico – Esempio

Regione 6; $V = 20.50 \text{ mL} > V_{e2}$ (10 ml per V_{e1} + 10.50 ml)



inizio (10.5)(0.1) (0.02)(50) 0

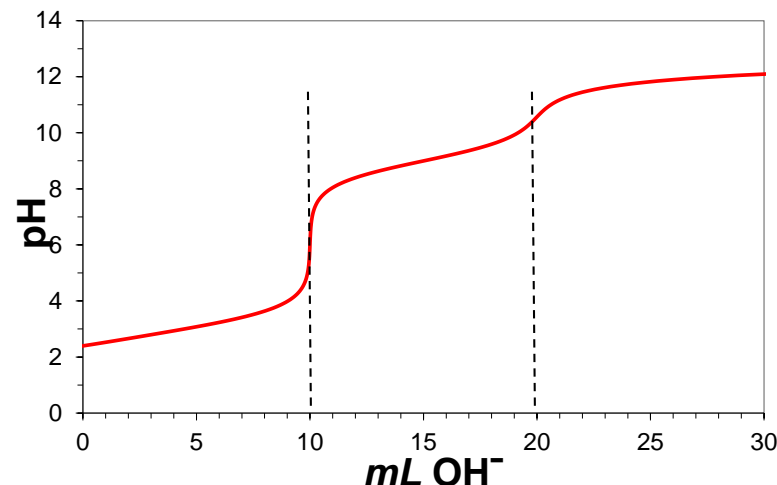
equilibrio 0.05 0 (0.02)(50)

$$[\text{OH}^-] = \frac{(\text{moli OH}^-)}{V_a + V} = \frac{0.05}{50.00 + 20.50} = 7.092 \times 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = 7.092 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = 1.410 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 10.851$$





- Un composto la cui **forma acida** ha un **colore differente** da quello della forma **base coniugata**
- Si sceglie un indicatore con un pK_a vicino al pH attorno a V_e



Indicatore

intervallo di pH

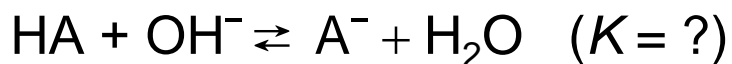
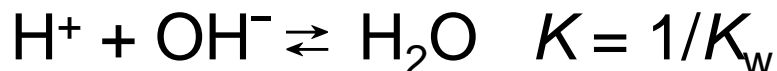
Fenolftaleina	incolore	rosa	8.0 - 9.6
MetilVioletto	giallo	blu	0 - 1.6
MetilRosso	rosso	giallo	4.8 - 6.0
Tornasole	rosso	blu	5.0 - 8.0

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

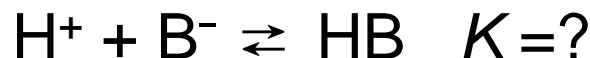
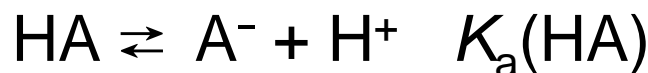
$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{In}^-] = [\text{HIn}] : pH = pK_a \\ [\text{In}^-] = 10 [\text{HIn}] : pH = pK_a + 1 \\ 10 [\text{In}^-] = [\text{HIn}] : pH = pK_a - 1 \end{array} \right.$$

Acido debole/Base debole

Forte/forte e debole/forte sono facili perché K è grande – la reazione va ad esaurimento



Spezzarla in due reazioni:



$$K = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB}^+)} \quad \frac{1}{K_a(\text{HB}^+)} = \frac{K_b(\text{B})}{K_w} \quad K = \frac{K_a(\text{HA})K_b(\text{B})}{K_w}$$

$$pK = pK_a(\text{HA}) + pK_b(\text{B}) - 14$$

Acido debole/Base debole

Tre casi da prendere in considerazione:

1. $pK_a + pK_b \ll 14$
2. $pK_a + pK_b \approx 14$
3. HA, B Equimolari

Caso 1: $pK_a + pK_b \ll 14$

- K è grande; $pK_a = 3.00$; $pK_b = 4.00$
- $pK = -7$; $K = ?$ Lo stesso del debole/forte

100.0 mL di HA 0.100 M e 70 mL di B 0.100 M

	HA	+	B	\rightleftharpoons	A^-	+	HB^+
inizio	0.01		0.007		0		0
equilibrio	0.01-0.007		0		0.007		0.007

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 3.37$$

Acido debole/Base debole

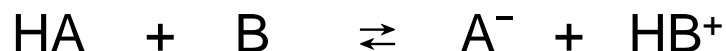
Caso 2: $pK_a + pK_b \approx 14$

K non è grande

$$pK_a = 8.50; pK_b = 5.00$$

$$pK = -0.5; K = ? (3.16)$$

500.0 mL di HA 0.100 M e 500 mL di B 0.0500 M



$$\text{inizio} \quad [.05] \quad [0.025] \quad 0 \quad 0$$

$$\text{equilibrio} \quad [.05-x] \quad [0.025-x] \quad x \quad x$$

$$3.16 = \frac{x^2}{[0.05 - x][0.025 - x]} \quad x^2 = 3.16x^2 - 3.16(.075x) - 3.16(.00125)$$

$$x = \cancel{0.0892}, 0.0205$$

$$[A^-] = [HB^+] = 0.0205; [HA] = 0.0500 - 0.0205 = 0.0295$$

$$[B] = 0.0250 - 0.0205 = 0.0045$$

DUE TAMPONI – A^-/HA ; B/HB^+



Acido debole/Base debole

Caso 2: $pK_a + pK_b \approx 14$

DUE TAMPONI – A^-/HA ; B/HB^+

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad pH = 8.50 + \log \frac{[0.0205]}{[0.0295]} = 8.34$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[HB^+]} \quad pH = 9.00 + \log \frac{[0.0045]}{[0.0205]} = 8.34$$

Acido debole/Base debole

Caso 3: Equimolari (Analogo alla forma intermedia di un acido poliprotico)

100.0 mL di HA 0.100 M $pK_a = 3.00$

100 mL di B 0.100 M $pK_b = 4.00$

	HA	+	B	\rightleftharpoons	A ⁻	+	HB ⁺
inizio	0.01		0.01		0		0
equilibrio	0		0		0.01		0.01

$$[H^+] = \left(\frac{K_a(\text{HA})K_a(\text{HB}) \cdot C_a + K_a(\text{HA})K_w}{K_a(\text{HA}) + F} \right)^{1/2}$$

$$[H^+] = \left(\frac{(10^{-3})(10^{-10})(0.05) + (10^{-3})(10^{-14})}{(10^{-3}) + 0.05} \right)^{1/2} = 3.12 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6.50$$