**Il bilancio protonico**

*La concentrazione delle specie deprotonate deve essere equivalente alla concentrazione delle specie protonate*. Nel bilancio protonico non appaiono mai i componenti stechiometrici.

Scrittura: costruzione tabella (1, 2, 3, ……… righe)

1. riga superiore → specie che si ottengono per aggiunta di H+
2. riga centrale → componenti stechiometrici della soluzione
3. riga inferiore → specie che si ottengono per sottrazione di H+

somma delle concentrazioni in 1. = somma delle concentrazioni in 3.

* H2O

2 H2O ⇌ H3O+ + OH-

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | H3O+ |  | livello + 1 | specie più protonate |
| - | H2O | - | livello 0 |  |
|  | OH- |  | livello - 1 | specie meno protonate |

 bilancio protonico:[H3O+] = [OH-]

* sol. di un acido forte / debole(HA)

HA + H2O ⇌ H3O+ + A-

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | H3O+ |  | livello + 1 | specie più protonate |
| - | H2O; HA | - | livello 0 |  |
|  | A- |  | livello - 1 | specie meno protonate |

 bilancio protonico:[H3O+] = [A-] + [OH-]

* sol. acido elettricamente carico (NH4+)

NH4+Cl- + H2O ⇌ NH3 + OH- + Cl- +H+

1. [H+] + [NH4+] = [OH-] + [Cl-] *bilancio di carica*
2. [NH4+]0 = [NH4+] + [NH3] *bilancio di materia*
3. [NH4+]0 = [Cl-] *bilancio di materia*

sostituire in 2. [NH4+]0 con [Cl-],

[Cl-] = [NH4+] + [NH3] → [NH4+] = [Cl-] - [NH3]

sostituire [NH4+] in 1.

[H+]+ [Cl-] - [NH3] = [OH-] + [Cl-] bilancio protonico: [H+] = [NH3] + [OH-]

* sol. di una base forte (NaOH)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | H3O+; Na+ |  | livello + 1 | specie più protonate |
| - | H2O; NaOH | - | livello 0 |  |
|  | OH- |  | livello - 1 | specie meno protonate |

 bilancio protonico:[H3O+] + [Na+] = [OH-]

* sol. di una base debole il bilancio

B + H2O ⇌ BH+ + OH-

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | H3O+; BH+ |  | livello + 1 | specie più protonate |
| - | H2O; B | - | livello 0 |  |
|  | OH- |  | livello - 1 | specie meno protonate |

 bilancio protonico:[H3O+] + [BH+] = [OH-]

**Diagramma di Flood per acidi e basi deboli**

L'andamento del pH in funzione del cologaritmo della concentrazione di un acido o di una base può essere visualizzato mediante il **diagramma di Flood**.

In Figura è rappresentato il diagramma di Flood per un acido avente p*K*a = 3.5.



La curva pH contro log *C0* può essere suddivisa in cinque regioni:

– La regione (a), a concentrazione elevata, in cui l’acido si comporta come un tipico acido debole, per il quale vale la $\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{a}∙C\_{0}}$ (retta n. 2).

– La regione (c), a bassa concentrazione, in cui l’acido si comporta come un acido forte (dissociazione completa), per il quale vale la *[H+] = C0* (retta n. 1).

– La regione (e), a bassissima concentrazione, in cui l’acido è troppo diluito per contribuire in modo apprezzabile alla concentrazione di H3O+, per cui pH = 7 (retta n. 3).

– La regione (b), in cui il comportamento è intermedio fra quello tipico di un acido debole e quello tipico di un acido forte, e la concentrazione di H3O+ è data dalla formula generale $\left[H^{+}\right]=\frac{-K\_{a}+\sqrt[2]{K\_{a}^{2}-4K\_{a}C}}{2}$*.*

– La regione (d), in cui sia la “dissociazione” dell’acido sia l’autoprotolisi dell’acqua contribuiscono alla concentrazione di H3O+; in questa regione il pH può essere calcolato risolvendo l’equazione completa, *x*3 + *K*a·*x*2 – (*K*a·*C* + *K*w) *x* – *K*a *K*w = 0.

Nel caso di un acido molto debole, con p*K*a > 7, al crescere della diluizione si raggiunge prima la condizione in cui l’acido non contribuisce più alla concentrazione di H3O+ di quella in cui l’acido si dissocia completamente, a titolo di esempio, ad un acido avente p*K*a = 10.5; come si vede nella figura mancano in questo caso le due regioni precedentemente indicate come (b) e (c).



In modo del tutto analogo è possibile costruirsi il diagramma di Flood per una *base debole*.

 In questo caso le tre rette costituenti sono:

* base debole $\left[OH^{-}\right]=\sqrt{K\_{b}C}$ ; *pH = 14 - ½ pKb - ½ log C*
* base forte *[OH-] = C0*; $pH = 14 + log C\_{0}$
* base molto diluita retta (3) *pH* = 7

**Diagramma di Flood completo (**andamenti di pH in funzione di –log *C0* per una serie di acidi e di basi deboli



curve superiori → sol. basiche

curve inferiori → sol. acide;

diverse curve → valori di pKa di diversi acidi

**NB**: Il diagramma di Flood per gli acidi e le basi deboli permette di prevederne con facilità il *comportamento in soluzione* in funzione della loro concentrazione stechiometrica, e permette di definire le *approssimazioni* più corrette per impostare il calcolo algebrico.

*Dato un valore di pC0 (-log C0) si risale verticalmente sino ad incontrare il valore desiderato di pKa: l'ordinata del punto rappresenta il pH della soluzione*