**Diagrammi Logaritmici**

In un sistema acido – base il grafico log-log permette di stimare a colpo d’occhio le concentrazioni di tutte le specie esistenti in equilibrio ad un dato pH.

**Costruzione della matrice comune a tutti i diagrammi logaritmici:**

Per definizione, log [H3O+] = –pH e log [OH–] = pH – 14, per cui log [H3O+] è rappresentato da una retta che parte dal punto (pH = 0, log *C* = 0) ed ha una pendenza di –1 (– 45 °), mentre log [OH–] è una retta che parte dal punto (pH = 14, log *C* = 0) ed ha una pendenza di +1 (+45 °). Tali rette, che si incontrano a pH = 7, sono sempre presenti nei diagrammi logaritmici di soluzioni acquose.

log [H3O+] = –pH log [OH–] = pH – 14

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **pH** | **log H3O+** | **log OH-** |
|  |  |  |
| 0 | 0 | -14 |
| 1 | -1 | -13 |
| 2 | -2 | -12 |
| 3 | -3 | -11 |
| 4 | -4 | -10 |
| 5 | -5 | -9 |
| 6 | -6 | -8 |
| 7 | -7 | -7 |
| 8 | -8 | -6 |
| 9 | -9 | -5 |
| 10 | -10 | -4 |
| 11 | -11 | -3 |
| 12 | -12 | -2 |
| 13 | -13 | -1 |
| 14 | -14 | 0 |

Figura: Matrice comune (H+, OH-) a tutti i diagrammi logaritmici acido-base

**Costruzione del diagramma di distribuzione delle coppie acido-base coniugate in funzione del pH**: per una soluzione di un acido e/o di una base debole è necessario tracciare gli andamenti della specie protonata e deprotonata in funzione del pH.

Per un acido debole il rapporto delle concentrazioni tra un acido e la sua base coniugata è regolato dal pH:

HA + H2O ⇌ A– + H+

$$K\_{a}= \frac{\left[A^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[HA\right]}$$

$$\frac{\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}=\frac{K\_{a}}{\left[H^{+}\right]}; log\frac{\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}=log\frac{K\_{a}}{\left[H^{+}\right]}=logK\_{a}-log\left[H^{+}\right]=pH-pK\_{a}$$

quindi, se:

pH = pKa log[A-] = log[HA]; [A-] = [HA]

pH > pKa [A-] > [HA]

pH < pKa [A-] < [HA]

La forma acida HA aumenta la propria concentrazione al crescere dell'acidità della soluzione, e viceversa per la forma basica A– (diminuisce la sua concentrazione al crescere dell’acidità della soluzione).

Dalle frazioni molari:

$$α\_{HA}=\frac{\left[HA\right]}{\left[HA\right]+\left[A^{-}\right]} α\_{A^{-}^{=}}\frac{\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]+\left[A^{-}\right]} $$

e dalla dipendenza del rapporto delle concentrazioni della specie presenti all’equilibrio in funzione del pH:

$log\frac{\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}=pH-pK\_{a} ; \frac{\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}= 10^{\left(pH-pK\_{a}\right)} $*;* $\left[HA\right]=\left[A^{-}\right]×10^{\left(pK\_{a-}pH\right)} $

per sostituzione si ottengono le seguenti equazioni necessarie per la costruzione del diagramma di distribuzione delle coppie acido-base coniugate:

$ α\_{HA}=\frac{\left[A^{-}\right]×10^{\left(pK\_{a-}pH\right)}}{\left[A^{-}\right]×10^{\left(pK\_{a-}pH\right)}+\left[A^{-}\right]} =$

$$ =\frac{10^{\left(pK\_{a-}pH\right)}}{10^{\left(pK\_{a}-pH\right)}+1} =$$

 in forma logaritmica ………..

$$ =log10^{\left(pK\_{a-}pH\right)}-log\left(10^{\left(pK\_{a-}pH\right)}+1\right)=$$

$log α\_{HA}$***=***$ pK\_{a}-pH-log\left(1+10^{\left(pK\_{a}-pH\right)}\right)$

$ α\_{A^{-}}=\frac{\left[A^{-}\right]}{\left[A^{-}\right]×10^{\left(pK\_{a}-pH\right)}+\left[A^{-}\right]} = =\frac{1}{10^{\left(pK\_{a}-pH\right)}+1} =$

in forma logaritmica ………..

$$log α\_{A^{-}}=-log\left(1+10^{\left(pK\_{a}-pH\right)}\right)$$

Gli andamenti di log αHA e log αA–in funzione del pH possono quindi essere tracciati dopo aver fatto delle approssimazioni:

$log α\_{HA}$***=***$ pK\_{a}-pH-log\left(1+10^{\left(pK\_{a}-pH\right)}\right)$$ log α\_{A^{-}}=-log\left(1+10^{\left(pK\_{a}-pH\right)}\right)$

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **pH >> pKa** ([A-] >> [HA]) | **pH = pKa**([A-] = [HA]) | **pH << pKa**([A-] << [HA]) |
| $$10^{\left(pK\_{a}-pH\right)}\ll 1$$trascurabile | $$logα\_{HA}=logα\_{A^{-}}$$ | $$10^{\left(pK\_{a}-pH\right)}\gg 1$$ |
| $$….=-log 1=0$$ | $$-log\left(1+1\right)-log2=-0.301$$ | $$……..=pH-pK\_{a}$$ |
| **log**$α\_{HA} =$ **pKa - pH****log**$α\_{A^{-}}=$ **0** | **log**$α\_{HA} $=- **0.301****log**$α\_{A^{-}}=$- **0.301** | **log**$α\_{HA} =$ **0****log**$α\_{A^{-}}=$ **pH - pKa** |

* Costruzione del diagramma di distribuzione (HA, A-, acido debole)Ka 10-7

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **pH** | **log HA** | **log A-** | **log HA** | **log A-** |
| 0 | 0 | pH -pKa | 0 | -7 |
| 1 | 0 | pH -pKa | 0 | -6 |
| 2 | 0 | pH -pKa | 0 | -5 |
| 3 | 0 | pH -pKa | 0 | -4 |
| 4 | 0 | pH -pKa | 0 | -3 |
| 5 |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |
| 7 | -0.301 | -0.301 | -0.301 | -0.301 |
| 8 |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |
| 10 | pKa - pH | 0 | -3 | 0 |
| 11 | pKa - pH | 0 | -4 | 0 |
| 12 | pKa - pH | 0 | -5 | 0 |
| 13 | pKa - pH | 0 | -6 | 0 |
| 14 | pKa - pH | 0 | -7 | 0 |

**←** **-** pKa

log αHA = pKa - pH

log αA-= pH - pKa

log αA-= 0

log αHA = 0

**↑**- 0.301

IMPORTANTE:

* punto incontro della retta [A-] con la retta [HA]: punto sistema
* punto intersezione della retta [A-] con la retta [H+] della matrice comune (H+, OH-) a tutti i diagrammi logaritmici acido-base
* punto intersezione della retta [HA] con la retta [OH-] della matrice comune (H+, OH-) a tutti i diagrammi logaritmici acido-base
* retta superiore parallela all’asse pH
* ascissa del punto sistema è il pKa dell’acido: ([acido] = [base coniugata], pH = pKa)
* ascisse dei 2 punti d’intersezione sono rispettivamente i valori di pH di una soluzione di un acido HA e della sua base coniugata A-, la cui concentrazione è espressa dall’ordinata (log C) della parallela del pH

*Una* ***variazione di pKa****comporta uno spostamento orizzontale del grafico ottenuto lungo l’asse delle ascisse.*

*Una* ***variazioni della concentrazione delle specie [A-] e [HA]*** *comporta uno spostamento verticale del grafico di una quantità pari a log C0 lungo l’asse delle ordinate:*

$$α\_{HA}=\frac{\left[HA\right]}{C\_{0}}; \left[HA\right]=α\_{HA}∙C\_{0}; log \left[HA\right]=logα\_{HA}+logC\_{0}$$

$$α\_{A-}=\frac{\left[A^{-}\right]}{C\_{0}} ; \left[A^{-}\right]=α\_{A-} ∙C\_{0}; log\left[A^{-}\right]=logα\_{A-}+logC\_{0}$$

*Dai diagrammi di distribuzione si possono valutare le concentrazioni delle specie presenti in soluzione nel punto in cui è rispettato il* ***bilancio protonico***

**Esercizi con i digrammi di distribuzione:** Calcolo pH acido debole monoprotico

* + - * Scrivere tutti gli equilibri, le costanti, i bilanci di carica e di massa
* Bilancio di carica: Le soluzioni hanno carica totale 0: la somma delle cariche positive è uguale alla somma delle cariche negative; il coefficiente davanti a ciascuna specie è uguale all’ammontare della carica sullo ione.
* Bilancio di massa: La somma delle concentrazioni di tutte le specie contenenti di un determinato atomo (o gruppi di atomi) dev’essere uguale alla quantità portata in soluzione.
* Bilancio protonico: La somma delle concentrazioni di tutte le specie che hanno ceduto protoni è uguale alla somma delle concentrazioni di tutte le specie che hanno acquistato protoni → proviene da un bilancio di carica e da un bilancio di massa.

Ogni specifica soluzione in esame ha uno ed un solo valore di pH, per cui solo un punto del diagramma rappresenta la soluzione in oggetto. *Tale punto è quello per cui valgono i vari bilanci messi a sistema nel metodo algebrico*. Poiché il diagramma è in termini di specie protonate e deprotonate, e poiché il bilancio protonico è una combinazione dei vari bilanci di materia e/o di carica, il bilancio che più facilmente fornisce l'informazione cercata è quello protonico. Una volta determinato il pH della soluzione, per ottenere la concentrazione delle varie specie è sufficiente tracciare una retta verticale in corrispondenza al pH trovato: la concentrazione di una data specie a quel pH si ottiene dall'ordinata del punto di incontro tra la retta verticale e la curva della concentrazione.

* **C0 = 0.1 (10-1) M; *Ka* = 10-4**

HA ⇆ H+ + A-

H2O ⇌ H+ + OH-

1. $K\_{a}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$
2. $K\_{w}=\left[H^{+}\right]\left[OH^{-}\right]$
3. $\left[H^{+}\right]=\left[A^{-}\right]+\left[OH^{-}\right]$ *bilancio di carica = bilancio protonico*
4. $C=\left[A^{-}\right]+\left[HA\right]$ *bilancio di massa*

pH della soluzione =2,5

punto sistema pH = pKa

↓

← punto di bilancio protonico

HA

A-

OH-

H+

I approssimazione: bilancio protonico [H+] = [OH-] + [A-]

[OH-] << [A-] → [H+] = [A-]

II approssimazione: bilancio di massa C0 = [HA]0 = [HA] + [A-]

[HA] > [A-] → C0 $≅$ [HA]

sostituzione in $K\_{a}$:

dalla I approssimazione: $K\_{a}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[HA\right]}=\frac{\left[H^{+}\right]^{2}}{\left[HA\right]}$; e con la II approssimazione: $K\_{a}=\frac{\left[H^{+}\right]^{2}}{C\_{0}}$; $\left[H^{+}\right]^{2}=K\_{a}∙C\_{0}$; $\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{a}∙C\_{0}}=\sqrt{10^{-4}∙10^{-1}}$=$ \sqrt{10^{-5}} $= 3.6 10-3; pH = -log 3.6 10-3 = 2.5

**Acido debole monoprotico:**

**valutazione della variazione del pH al variare della concentrazione mantenendo lo stesso pKa ( = 4)**

1. **C = 0.1, 10-1; C = 0.01, 10-2**

Sono valide le 2 approssimazioni (bilancio protonico e bilancio di materia, si approssima [A-]):

[OH-] << [A-] 🡲 [H+] = [A-]

[HA] > [A-] 🡲 C $≅$ [HA]

$$\left[H^{+}\right]=\sqrt[2]{K\_{a}C}$$

diminuendo la concentrazione, la seconda approssimazione (bilancio di materia) non è più valida:

1. **C = 0.001, 10-3; C = 0.0001, 10-4**

[OH-] << [A-] 🡲 [H+] = [A-]

[HA] $≅$ [A-] 🡲 [HA]= C - [H+]

$$\left[H^{+}\right]=\frac{-K\_{a}+\sqrt[2]{K\_{a}^{2}-4K\_{a}C}}{2}$$

diminuendo ulteriormente la concentrazione sono valide le 2 approssimazioni (ma si approssima [HA]:

1. **C = 10-5; C = 10-6**

[OH-] << [A-] 🡲 [H+] = [A-]

[HA] < [A-] 🡲 C $≅$ [A-] = [H+]

$$\left[H^{+}\right]=C$$

diminuendo la concentrazione la prima approssimazione ( bilancio protonico) non è più valida, ma [HA] è trascurabile rispetto [H+]; non risolvibile con i diagrammi:

1. **C = 10-7; C = 10-8**

[HA] << [A-] 🡲 C = [A-]

[H+] = [A-] + [OH-] = $C+\frac{K\_{w}}{\left[H^{+}\right]}$

$$\left[H^{+}\right]=\frac{C\pm \sqrt[2]{C^{2}+4K\_{w}}}{2}$$

**valutazione della variazione del pH al variare del pKa mantenendo la concentrazione = 0,01 M**

1. **pKa 5; pKa 6; pKa 7; pKa 8; pKa 9; pKa 10**

valide le 2 approssimazioni (bilancio protonico e bilancio di materia):

[OH-] << [A-] 🡲 [H+] = [A-]

[HA] > [A-] 🡲 C $≅$ [HA]

$$\left[H^{+}\right]=\sqrt[2]{K\_{a}C}$$

Quando l’acido è estremamente debole, non è più valida la I approssimazione (bilancio protonico) ma è valida la II (bilancio di materia, si approssima [A-]).

1. **pKa 12; pKa 10, C = 10-5**

[H+] = [A-] = [OH-] 🡲 $\left[A^{-}\right]=\left[H^{+}\right]-\frac{K\_{w}}{\left[H^{+}\right]}$

[HA] >> [A-] 🡲 C $=$ [HA]

$$\left[H^{+}\right]=\sqrt[2]{K\_{a}C+K\_{w}}$$

**Base debole monoprotica**

B ⇆ BH+ + OH-

H2O → H+ + OH-

1. $K\_{b}=\frac{\left[BH^{+}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[B\right]}$
2. $K\_{w}=\left[H^{+}\right]\left[OH^{-}\right]$
3. $\left[OH^{-}\right]=\left[BH^{+}\right]+\left[H^{+}\right]$ *bilancio di carica = bilancio protonico*
4. $C\_{0}=\left[BH^{+}\right]+\left[B\right]$ *bilancio di massa*
* Esempio:
* **NH4OH; C = 10-1M, Kb = 10-5**

NH4OH ⇆ NH4+ + OH-

H2O ⇌ H+ + OH-

1. $K\_{b}=\frac{\left[NH\_{4}^{+}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[NH\_{4}OH\right]}$
2. $K\_{w}=\left[H^{+}\right]\left[OH^{-}\right]$
3. $\left[OH^{-}\right]=\left[NH\_{4}^{+}\right]+\left[H^{+}\right]$ *bilancio di carica = bilancio protonico*
4. $C\_{0}=\left[NH\_{4}^{+}\right]+\left[NH\_{4}OH\right]$ *bilancio di massa*

(punto sistema: sempre pKa!!!!!!!!!)

$$K\_{w}=K\_{a}∙K\_{b}=10^{-14}$$

passando ai cologaritmi: *pKa + pKb = 14*

*pKa =* 14 – 5 = 9

punto sistema

pKa

↓

← bilancio protonico

BH+

B

I approssimazione: bilancio protonico [OH-] = [NH4+] + [H+]

[NH4+] >> [H+] → [OH-] = [NH4+]

II approssimazione: bilancio di massa C0 = [NH4+]0 = [NH4+] + [NH4OH]

[NH4OH] >> [NH4+] → C0 $≅$ [NH4OH]

sostituzione in 1. ( $K\_{b}=\frac{\left[NH\_{4}^{+}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[NH\_{4}OH\right]})$

dalla I approssimazione: $K\_{b}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[NH\_{4}OH\right]}=\frac{\left[OH^{-}\right]^{2}}{\left[NH\_{4}OH\right]}$

e con la II approssimazione: $K\_{b}=\frac{\left[OH^{-}\right]^{2}}{C\_{0}}$; quindi

$\left[OH^{-}\right]^{2}=K\_{b}∙C\_{0}$; $\left[OH^{-}\right]=\sqrt{K\_{b}∙C\_{0}}=\sqrt{10^{-5}∙10^{-1}}$=$ \sqrt{10^{-6}} $= 1 . 10-3; pOH = -log 10-3 = 3

pH = 14 – pOH = 14 – 3 = 11

**Riepilogo acido debole – base coniugata: approssimazioni**

1. *Bilancio di carica = Bilancio protonico*

|  |  |
| --- | --- |
| [H+] = [OH-] + [A-] | [A-] >> [OH-] ***A***[A-] $ ≅$ [OH-] ***B***[A-] << [OH-] **C** |

1. *Bilancio di materia*

|  |  |
| --- | --- |
| C = [HA] + [A-] | [HA-] >> [A-] **X**[HA-] $ ≅$ [A-] **Y**[HA-] << [A-] **Z** |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | *Bilancio di carica* | *Bilancio di materia* |  |
| **A** + **X** | [H+] = [A-] | C = [HA] | $$\left[H^{+}\right]=\sqrt[2]{K\_{a}C}$$ |
| **A** + **Y** | [H+] = [A-] | C = [H+] + [HA]  | $$\left[H^{+}\right]=\frac{-K\_{a}+\sqrt[2]{K\_{a}^{2}+4K\_{a}C}}{2}$$ |
| **A** + **Z** | [H+] = [A-] | C = [H+] | $$\left[H^{+}\right]=C$$ |
|  |  |  |  |
| **B** + **X** | [H+] = [OH-] + [A-] | C = [HA] | $$\left[H^{+}\right]=\sqrt[2]{K\_{a}C+K\_{w}}$$ |
| **B** + **Y** | [H+] = [OH-] + [A-] | C = [A-] + [HA]  | *III grado in [H+]* |
| **B** + **Z** | [H+] = [OH-] + [A-] | C = [A-] | $$\left[H^{+}\right]=\frac{C\pm \sqrt[2]{C^{2}+4K\_{w}}}{2}$$ |
|  |  |  |  |
| **C** + **X** | [H+] = [OH-]  |  | $$\left[H^{+}\right]=10^{-7}$$ |
| **C** + **Y** | [H+] = [OH-] |  | $$\left[H^{+}\right]=10^{-7}$$ |
| **C** + **Z** | [H+] = [OH-] |  | $$\left[H^{+}\right]=10^{-7}$$ |

1. *pC = -log C*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| I approssimazione |  | II approssimazione |
| **[OH-] << [A-]** |  | [**HA] >> [A-]** |
| pC = 2C = 10-2 | fino a | pKa = 10 |  | pKa = 4 | fino a | pC = 0C = 100 = 1 |
|  |
| pC = 4C = 10-4 | fino a | pKa = 8 |  | pKa = 6 | fino a | pC = 2C = 10-2  |
|  |
| pC = 6C = 10-6 | fino a | pKa = 6 |  | pKa = 8 | fino a | pC = 4C = 10-4  |
| valida sepC + pKa < 12 (somma) |  | valida sepKa – pC >4 (differenza) |
| valide entrambi se |
| pKa < 12 – pC  | eoppure se | pKa > 4 + pC |
| pC < 12 – pKa  | -pC > 4 – pKapC < pKa - 4 |

**trascurando 1%**

pC < 12 – pKa pC < pKa - 4

pC = 12 – pka pC = pKa - 4

$$\left[H^{+}\right]=\sqrt[2]{K\_{a}C}$$

valida la I approssimazione; valide I e II approssimazione; valida la II approssimazione

**trascurando 10%**

pC = 2 fino a pKa = 11 pKa = 4 pC = 2

pC = 4 pKa = 9 pKa =6 pC = 4

pC + pKa < 13 pKa – pC > 2

pKa < 13 – pC pKa > 2 + pC

pC < 13 – pKa pC < pKa -2

**Acidi o basi forti**

La figura rappresenta il diagramma logaritmico di una soluzione di un acido forte (es. HCl) a due diverse concentrazioni stechiometriche, 0.1 e 10–7, (a) e (b), rispettivamente. Nel diagramma logaritmico la [Cl–]è rappresentata da una retta di pendenza nulla, (a) log *C0* = –1 o (b) log *C0* = –7 .

(b)**?**

(a)

HCl → H+ + Cl-

H2O ⇆ H+ + OH–

1. [H+]·[OH–] = *K*w  *(legge dell’azione di massa)*
2. [H+] = [OH–] + [Cl–] *(bilancio di carica) = bilancio protonico*
3. [Cl–] = [HCl]0 = *C0 (bilancio di materia per Cl)*

 (a) I approssimazione: [H3O+] = [Cl–], II approssimazione *C0* =[Cl–]; pH = 1

 (b) I approssimazione: [H+] = [OH–] = [Cl–], non valida; II approssimazione *C0* =[Cl–];

dalla *3.* [Cl-]= [*C0*]

sostituendo in 2. [H+] = [OH–] + [*C0*]; [OH-]= [H+]- [*C0*]

sostituendo in *1.* [H+] . ([H+] – [*C0*]) = Kw; ([H+]) 2 – [*C0*].[H+] – Kw = 0;

$\left[H^{+}\right]==1.618∙10^{-7}$*;*

$pH=6.79$

**Sali di acidi deboli**

1. **acido debole + base forte**
* **NaA; C = 10-2 M, Ka = 10-9**

Na A 🠖 Na+ + A-

A- + H2O ⮀ HA + OH-

H2O ⮀ H+ + OH-

1. $ K\_{b}=\frac{\left[HA\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[A^{-}\right]}$
2. $K\_{w}=\left[H^{+}\right]\left[OH^{-}\right]$
3. $\left[Na^{+}\right]+\left[H^{+}\right]=\left[A^{-}\right]+\left[OH^{-}\right]$ *bilancio di carica*
4. $C\_{0}=\left[Na^{+}\right]=\left[A^{-}\right]+\left[HA\right]$ *bilancio di massa*
5. $\left[OH^{-}\right]=\left[HA\right]+\left[H^{+}\right]$ *bilancio protonico*

I approssimazione: bilancio protonico [OH-] = [H+] + [HA]

[HA] >> [H+] → [OH-] = [HA]

II approssimazione: bilancio di massa C0 = [Na+] = [HA] + [A-]

[A-] > [HA] > → C0 $≅$ [A-]

sostituzione in$ K\_{b}$:

dalla I approssimazione: $K\_{b}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[A^{-}\right]}=\frac{\left[OH^{-}\right]^{2}}{\left[A^{-}\right]}$; dalla II approssimazione: $K\_{b}=\frac{\left[OH^{-}\right]^{2}}{C\_{0}}$; quindi

$\left[OH^{-}\right]^{2}=K\_{b}∙C\_{0}$; $\left[OH^{-}\right]=\sqrt{K\_{b}∙C\_{0}}=\sqrt{10^{-5}∙10^{-2}}$=$ \sqrt{10^{-7}} $= 1 . 10-3.5; pOH = 3.5; pH = 10.5

1. **acido debole + base debole**

AB 🠖 A- + B+

A- + H2O ⇌ HA + OH-; B+ + H2O ⇌ BOH + H+; H2O ⇌ H+ + OH-

6 specie, A-, HA, B+, BOH, H+,OH, → 6 equazioni

1. A- + H2O ⇌ HA + OH- ; $ K\_{idrolisi}=\frac{K\_{w}}{K\_{HA}}=\frac{\left[HA\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[A^{-}\right]} $
2. B+ + H2O ⇌BOH + H+ ;$ K\_{idrolisi}=\frac{K\_{w}}{K\_{HB}}=\frac{\left[BOH\right]\left[H^{+}\right]}{\left[B^{+}\right]} $
3. H2O ⇌ H+ + OH- ; $K\_{w}=\left[H^{+}\right]\left[OH^{-}\right] $*autoprotolisi*
4. $\left[B^{+}\right]+\left[H^{+}\right]=\left[A^{-}\right]+\left[OH^{-}\right]; $*bilancio di carica*
5. $C\_{0}=\left[A^{-}\right]+\left[HA\right]=\left[B^{+}\right]+\left[BOH\right]$ *bilancio di massa*

dal bilancio di materia: $ \left[B^{+}\right]=\left[A^{-}\right]+\left[HA\right]-\left[BOH\right]$ per sostituzione nel bilancio di carica $\left[A^{-}\right]+\left[HA\right]-\left[BOH\right]+\left[H^{+}\right]=\left[A^{-}\right]+\left[OH^{-}\right]$ :

1. $\left[HA\right]+\left[H^{+}\right]=\left[BOH\right]+\left[OH^{-}\right]; $*bilancio protonico*
* Esempio

HA; *KHA = 10-4*; e BOH; *KBOH = 10-5*; C0 = 0.1 M

* grafici logaritmici: sovrapposizione dei singoli diagrammi di distruzione (HA e BOH)

I approssimazione: bilancio protonico [H+] + [HA] = [OH-] + [BOH]

[HA] >> [H+] e [BOH] >> [OH-]; → [HA] = [BOH]

II approssimazione: bilancio di massa C0 = [BOH] + [B+] = [HA] + [A-]

[A-] >> [HA] e [B+] >> [BOH]; → [A-] = C0 e[B+] = C0; → [A-] = [B+]

dalla legge dell’equilibrio di massa 1: $\left[HA\right]=\frac{K\_{w}}{K\_{HA}}∙\frac{\left[A^{-}\right]}{\left[OH^{-}\right]}=\frac{K\_{w}}{K\_{HA}}∙\frac{\left[A^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{K\_{w}}=\frac{C\_{0}\left[H^{+}\right]}{K\_{HA}}$

dalle legge dell’equilibrio di massa 2: $\left[BOH\right]=\frac{K\_{w}}{K\_{BOH}}∙\frac{\left[B^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]}=\frac{K\_{w}∙C\_{0}}{K\_{BOH}\left[ H^{+}\right]}$;

per sostituzione nel bilancio protonico:

$\frac{C\_{0}\left[H^{+}\right]}{K\_{HA}}=\frac{K\_{w}C\_{0}}{K\_{BOH}\left[H^{+}\right]}$; $\left[H^{+}\right]=\sqrt{\frac{K\_{w}}{K\_{BOH}}∙K\_{HA}}$; $\left[H^{+}\right]=\sqrt{10^{-9}∙10^{-4}}=10^{-6.5}$; pH = 6.5

BOH

HA

**Miscela di 2 acidi forti**

HA + HD

HA → H+ + A-

HD → H+ + D-

H2O ⇌ H+ + OH-

4 specie, A-, D-, H+,OH-; → 4 equazioni:

1. [H+] [OH-] = Kw *autoprotolisi*
2. [H+] = [OH-] + [A-] + [D-] *bilancio protonico*
3. [A-] = [HA]0 = C0A *bilancio di massa per A*
4. [D-] = [HD]0 = C0D *bilancio di massa per D*

dalla 2.) si ricava che [D-] = [H+] -[A-] - [OH-], quindi

C0D - [H+] + C0A + Kw/[H+] = 0

([H+]) 2 – (C0A +C0D) [H+] – Kw = 0

$\left[H^{+}\right]=\frac{+C+\sqrt{C^{2}+ 4K\_{w}}}{2} $*dove C =*(C0A +C0D)

equazione uguale a quella generale per l’acido forte.

**Miscela di acido forte e acido debole**

HCl → H+ + Cl-

HA ⇌ H+ + A-

H2O ⇌ H+ + OH-

5 specie, HA, A-, Cl-, H+,OH-; → 5 equazioni:

1. $K\_{a}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$
2. $K\_{w}=\left[H^{+}\right]\left[OH^{-}\right]$
3. $\left[H^{+}\right]=\left[A^{-}\right]+\left[Cl^{-}\right]+\left[OH^{-}\right]$ *bilancio di carica = bilancio protonico*
4. $C\_{0}=\left[A^{-}\right]+\left[HA\right]$ *bilancio di massa per A*
5. $C\_{0}=\left[Cl^{-}\right]$ *bilancio di massa per Cl*

si possono verificare più frequentemente le seguenti situazioni:

1. C0 [HCl] >> C0 [HA]
* **C0 [HCl] = 10-1; C0 [HA] = 10-4, Ka = 10-4**

Cl-

I approssimazione: bilancio protonico [H+] = [OH-] + [A-] + [Cl-]

[Cl-] >> [OH-] e [Cl-] >> [A-]; → [H+] = [Cl-]

II approssimazione: bilancio di massa C0HCl = [HCl]0 = [Cl-]

[H+] = C0HCl; [H+] = 10-1; pH = 1

1. C0 [HCl] << C0 [HA] ,C0 [HA] >> C0 [HCl]
* **C0 [HCl] = 10-4; C0 [HA] = 10-2, Ka = 10-4**

dal grafico logaritmico: pH di HCl = 4 e il pH di HA = 3 (singoli !!!)

I approssimazione: bilancio protonico [H+] = [OH-] + [A-] + [Cl-]

[A-] >> [OH-]; → [H+] = [A-] + [Cl-] ma [Cl-] = C0 [HCl] ; → [H+] = [A-] + C0 [HCl]; [A-] = [H+] + C0[HCl];

 II approssimazione: bilancio di massa C0 = [HA]0 = [HA] + [A-]

 [HA] > [A-] → C0 $≅$ [HA] (10% di errore)

sostituzione in $K\_{a}=\frac{\left[H^{+}\right]\left(\left[H^{+}\right]-C\_{0\left[HCl\right]}\right)}{C\_{0\left[HA\right]}}$; $\left[H^{+}\right]^{2}-\left[H^{+}\right]C\_{0\left[HCl\right]}-K\_{a}C\_{0\left[HA\right]}= 0$

$\left[H^{+}\right]= \frac{C\_{0\left[HCl\right]}+\sqrt{\left(C\_{0\left[HCl\right]}\right)^{2}+4K\_{a}C\_{0\left[HA\right]}}}{2}=\frac{10^{-4}+\sqrt{\left(10^{-4}\right)^{2}+4 ∙10^{-4}∙10^{-2}}}{2}= 1.05125∙10^{-3}$; pH = 2.98

non utilizzando il sistema d’equazioni sopra riportate, ma:

pH = - log (C0 [HCl] + [H+] di HA)

pH = -log (10-4 + 10-3) = - log (1.1 . 10-3) = 3 – log 1.1= 3 – 0.04139 = 2.9586 = 2.96

**Miscela di due acidi deboli monoprotici**

HA + HB

HA ⇌ H+ + A-

HB ⇌ H+ + B-

H2O ⇌ H+ + OH-

6 specie,HA, HB, A-, B-, H+, OH-, → 6 equazioni:

1. $K\_{HA}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$
2. $K\_{HB}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[B^{-}\right]}{\left[HB\right]}$
3. [H+] [OH-] = Kw *autoprotolisi*
4. [H+] = [OH-] + [A-] + [B-] *bilancio di carica = bilancio protonico*
5. C0HA = [HA]0 = [A-] + [HA] *bilancio di massa per A*
6. C0HB = [HB]0 = [B-] + [HB] *bilancio di massa per B*

dalla 5. → [HA] = C0A - [A-] e sostituisco nella 1. → $K\_{HA}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{C\_{0A}- \left[A^{-}\right]}$

$K\_{HA}C\_{0A}-K\_{HA∙}\left[A^{-}\right]-\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]=0 $; → $\left[A^{-}\right]=\frac{K\_{HA}C\_{0A}}{K\_{HA}+\left[H^{+}\right]}$

dalla 6. → [HB] = C0B - [B-] e sostituisco nella 2-. → $K\_{HB}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[B^{-}\right]}{C\_{0B}- \left[B^{-}\right]}$

$K\_{HB}C\_{0B}-K\_{HB∙}\left[B^{-}\right]-\left[H^{+}\right]\left[B^{-}\right]=0 $; → $\left[B^{-}\right]=\frac{K\_{HB}C\_{0B}}{K\_{HB}+\left[H^{+}\right]}$

dalla 3. → $\left[OH^{-}\right]= \frac{K\_{w}}{\left[H^{+}\right]}$

sostituzione nella 4, (bilancio protonico) → $\left[H^{+}\right]=\frac{K\_{w}}{\left[H^{+}\right]}+\frac{K\_{HA}C\_{0A}}{K\_{HA}+\left[H^{+}\right]}+\frac{K\_{HB}C\_{0B}}{K\_{HB}+\left[H^{+}\right]}$

risolvendo si ottiene una equazione di quarto grado!!!!!

* grafici logaritmici: sovrapposizione dei singoli diagrammi di distruzione (HA e HB)
* Esempi
* **C0 [HA] = 10-1; C0 [HB] = 10-4; KHA = 10-5; KHB = 10-4**

C0 [HA] >> C0 [HB] e KHA $≅$ KHB dipendenza da C**0HA**

I approssimazione: bilancio protonico [H+] = [OH-] + [A-] + [B-]

[A-] >> [OH-] e [A-] > [B-] → [H+] = [A-]

II approssimazione: bilancio di massa C0HA = [HA]0 = [HA] + [A-]

[HA] >> [A-] → C0HA $≅$ [HA]

sostituzione in KHA

$\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{HA}∙C\_{0HA}}=\sqrt{10^{-5}∙10^{-1}}$=$ \sqrt{10^{-6}} $= 1 . 10-3 ; pH = 3

* **C0 [HA] = 10-2; C0 [HB] = 10-1; KHA = 10-4; KHB = 10-9**

KHA >> KHB e C0 [HA] $≅$ C0 [HB] dipendenza da KHA

I approssimazione: bilancio protonico [H+] = [OH-] + [A-] + [B-]

[A-] >> [OH-] e [A-] >> [B-] → [H+] = [A-]

II approssimazione: bilancio di massa C0HA = [HA]0 = [HA] + [A-]

[HA] > [A-] → C0HA $≅$ [HA] (10% di errore)

sostituzione in KHA

$\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{HA}∙C\_{0HA}}=\sqrt{10^{-4}∙10^{-2}}$=$ \sqrt{10^{-6}} $= 1 . 10-3; pH = 3

* **C0 [HA] = C0 [HB] = 10-1; KHA = 10-9; KHB = 10-6**

KHA << KHB e C0 [HA] $≅$ C0 [HB] dipendenza da KHB

I approssimazione: bilancio protonico [H+] = [OH-] + [A-] + [B-]

[B-] >> [OH-] e [B-] >> [A-] → [H+] = [B-]

II approssimazione: bilancio di massa C0HB = [HB]0 = [HB] + [B-]

[HB] >> [B-] → C0HB = [HB]

sostituzione in KHB

$\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{HB}∙C\_{0HB}}=\sqrt{10^{-6}∙10^{-1}}$ =$ \sqrt{10^{-7}} $= 1 . 10-3,5 ; pH = 3.5

* **C0 [HA] = 10-1; C0 [HB] = 5 . 10-2; KHA = 10-5; KHB = 10-4**

KHA $≅$ KHB e C0 [HA] $≅$ C0 [HB]

I approssimazione: bilancio protonico [H+] = [OH-] + [A-] + [B-]

[A-] >> [OH-] e [B-] >> [OH-] → [H+] = [A-] + [B-]

II approssimazione: bilancio di massa C0HB = [HB]0 = [HB] + [B-], C0HA = [HA]0 = [HA] + [A-]

[HA] >> [A-] → C0HA $=$ [HA] e [HB] >> [B-] → C0HB = [HB]

dalla KHA → $\left[A^{-}\right]=\frac{K\_{HA}C\_{0HA}}{\left[H^{+}\right]}$ e dalla KHB → $\left[B^{-}\right]=\frac{K\_{HB}C\_{0HB}}{\left[H^{+}\right]}$

sostituzione nel bilancio protonico :

$\left[H^{+}\right]=\frac{K\_{HA}C\_{0HA}}{\left[H^{+}\right]}+\frac{K\_{HB}C\_{0HB}}{\left[H^{+}\right]}$; $\left[H^{+}\right]^{2}=K\_{HA}C\_{0HA} + K\_{HB}C\_{0HB}$; $\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{HA}C\_{0HA} + K\_{HB}C\_{0HB}}$

$\left[H^{+}\right]=\sqrt{10^{-5}∙10^{-1}+10^{-4}∙5 . 10^{-2}}=2.449 .10^{-3}$; pH = 2.611