**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+

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:

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

*;*

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

in forma logaritmica ………..

***=***

in forma logaritmica ………..

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

***=***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **pH >> pKa**  ([A-] >> [HA]) | **pH = pKa**  ([A-] = [HA]) | **pH << pKa**  ([A-] << [HA]) |
| trascurabile |  |  |
|  |  |  |
| **log pKa - pH**  **log 0** | **log**=- **0.301**  **log** - **0.301** | **log 0**  **log 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:*

*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. *bilancio di carica = bilancio protonico*
2. *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 :

dalla I approssimazione: ; e con la II approssimazione: ; ; == 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]

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+]

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+]

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-] =

**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]

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-] 🡲

[HA] >> [A-] 🡲 C [HA]

**Base debole monoprotica**

B ⇆ BH+ + OH-

H2O → H+ + OH-

1. *bilancio di carica = bilancio protonico*
2. *bilancio di massa*

* Esempio:
* **NH4OH; C = 10-1M, Kb = 10-5**

NH4OH ⇆ NH4+ + OH-

H2O ⇌ H+ + OH-

1. *bilancio di carica = bilancio protonico*
2. *bilancio di massa*

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

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. (

dalla I approssimazione:

e con la II approssimazione: ; quindi

; == 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] |  |
| **A** + **Y** | [H+] = [A-] | C = [H+] + [HA] |  |
| **A** + **Z** | [H+] = [A-] | C = [H+] |  |
|  |  |  |  |
| **B** + **X** | [H+] = [OH-] + [A-] | C = [HA] |  |
| **B** + **Y** | [H+] = [OH-] + [A-] | C = [A-] + [HA] | *III grado in [H+]* |
| **B** + **Z** | [H+] = [OH-] + [A-] | C = [A-] |  |
|  |  |  |  |
| **C** + **X** | [H+] = [OH-] |  |  |
| **C** + **Y** | [H+] = [OH-] |  |  |
| **C** + **Z** | [H+] = [OH-] |  |  |

1. *pC = -log C*

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

**trascurando 1%**

pC < 12 – pKa pC < pKa - 4

pC = 12 – pka pC = pKa - 4

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;

*;*

**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. *bilancio di carica*
2. *bilancio di massa*
3. *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:

dalla I approssimazione: ; dalla II approssimazione: ; quindi

; == 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- ;
2. B+ + H2O ⇌BOH + H+ ;
3. H2O ⇌ H+ + OH- ; *autoprotolisi*
4. *bilancio di carica*
5. *bilancio di massa*

dal bilancio di materia: per sostituzione nel bilancio di carica :

1. *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:

dalle legge dell’equilibrio di massa 2: ;

per sostituzione nel bilancio protonico:

; ; ; 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

*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. *bilancio di carica = bilancio protonico*
2. *bilancio di massa per A*
3. *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 ;

; 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. [H+] [OH-] = Kw *autoprotolisi*
2. [H+] = [OH-] + [A-] + [B-] *bilancio di carica = bilancio protonico*
3. C0HA = [HA]0 = [A-] + [HA] *bilancio di massa per A*
4. C0HB = [HB]0 = [B-] + [HB] *bilancio di massa per B*

dalla 5. → [HA] = C0A - [A-] e sostituisco nella 1. →

; →

dalla 6. → [HB] = C0B - [B-] e sostituisco nella 2-. →

; →

dalla 3. →

sostituzione nella 4, (bilancio protonico) →

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

== 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

== 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

== 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 → e dalla KHB →

sostituzione nel bilancio protonico :

; ;

; pH = 2.611