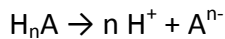


### Acido poliprotico forte

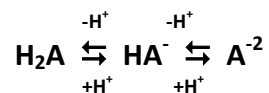


$$[H^+] = n C_0; \quad \log[H^+] = \log n C_0$$

$$pH = -\log C_0 - \log n$$

### Soluzione contenente una specie acido-base diprotica debole

Un acido diprotico è un acido in grado di cedere due protoni; una base diprotica è una base in grado di accettare due protoni.



Le costanti di acidità sono quindi due:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

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

Le corrispondenti costanti di basicità sono:

$$K_{b1} = \frac{[OH^-][HA^-]}{[A^{2-}]}$$

$$K_{b2} = \frac{[OH^-][H_2A]}{[HA^-]}$$

è praticamente sempre  $K_{a1} > K_{a2}$  e  $K_{b1} > K_{b2}$

$$K_{a1} \times K_{b2} = K_w \quad pK_{a1} + pK_{b2} = pK_w$$

$$K_{b1} \times K_{a2} = K_w \quad pK_{b1} + pK_{a2} = pK_w$$

Una coppia acido-base può essere aggiunta in soluzione in 3 modi:

- una soluzione dell'acido  $H_2A$  (o  $H_2A + Cl^- = H_2A^+ + Cl^-$ , o  $H_2A + 2Cl^- = H_2A^{2+} + 2Cl^-$ , ecc...)
- una soluzione della base  $A$  (o  $Na_2A = 2Na^+ + A^{2-}$ , o  $NaA = Na^+ + A^-$ , o ecc.....)
- una soluzione dell'anfolita  $HA$  (o  $NaHA = Na^+ + HA^-$ , o  $HCl = HA^+ + Cl^-$ )

5 incognite;  $[H_3O^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[H_2A]$ ,  $[HA^-]$ ,  $[A^{2-}]$ ,  $\rightarrow$  5 equazioni

1.  $[H_3O^+][OH^-] = K_w$  *autoprotolisi dell'acqua*
2.  $K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$  *I costante acidità*
3.  $K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$  *II costante acidità*
4.  $C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$  *bilancio di materia per A*
5. il *bilancio protonico*; diverso nei tre casi:

H<sub>2</sub>A:

H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>		livello + 1
<b>H<sub>2</sub>O</b>		<b>H<sub>2</sub>A</b>	livello 0
OH <sup>-</sup>	- H <sup>+</sup>	HA <sup>-</sup>	livello - 1
	- H <sup>+</sup>	A <sup>-2</sup>	livello - 2

cede 2 H<sup>+</sup>

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

A<sup>-2</sup>:

	+ H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> A	livello + 2
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>	HA <sup>-</sup>	livello + 1
<b>H<sub>2</sub>O</b>		<b>A<sup>-2</sup></b>	livello 0
OH <sup>-</sup>	- H <sup>+</sup>		livello - 1

accetta 2 H<sup>+</sup>

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}] = [\text{OH}^-]$$

HA<sup>-</sup>:

H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> A	livello + 1
<b>H<sub>2</sub>O</b>		<b>HA<sup>-</sup></b>	livello 0
OH <sup>-</sup>	- H <sup>+</sup>	A <sup>-2</sup>	livello - 1

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{A}] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

### Soluzione contenente un acido diprotico H<sub>2</sub>A

1.  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$  *autoprotolisi dell'acqua*

2.  $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$  *I costante acidità*

3.  $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$  *II costante acidità*

$$C_0 = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

4.  $C_0 \approx [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-]$  *bilancio di materia*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

5.  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HA}^-]$  *bilancio protonico*

dalla 4.  $\rightarrow [\text{H}_2\text{A}] = C_0 - [\text{HA}^-]$  ma dalla 5.  $\rightarrow [\text{H}_2\text{A}] = C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]$

sostituzione in 1.  $\rightarrow K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]}{C - [\text{H}^+]}$ ;  $[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}$

➤ se l'acido è relativamente concentrato e pK<sub>a1</sub> relativamente elevato si approssima [HA<sup>-</sup>] nel

bilancio di materia:  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C}$ ;  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C$ ;

- se viceversa l'acido è relativamente diluito e  $pK_{a1}$  relativamente basso si approssima  $[H_2A]$  nel bilancio di materia:  $[H^+] = C$ ;  $pH = -\log C$  (formula dell'acido forte).

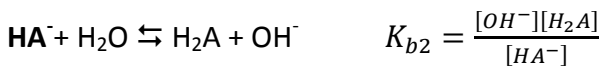
### Soluzione contenente una base diprotica

- $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$  *autoprotolisi dell'acqua*
  - $K_{b1} = \frac{[OH^-][HA^-]}{[A^{2-}]}$  *I costante basicità*
  - $K_{a2} = \frac{[OH^-][H_2A]}{[HA^-]}$  *II costante basicità*
- ~~$C = 2[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$~~
- $C \approx [HA] + [A^{2-}]$  *bilancio di materia per A*
- ~~$[OH^-] = [H_3O^+] + [HA^-] + 2[H_2A]$~~
- $[OH^-] \approx [HA]$  *bilancio protonico*

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2}$$

- se la base è relativamente concentrata e  $pK_{b1}$  relativamente elevato si approssima  $[HA^-]$  nel bilancio di materia;  $[OH^-] = \sqrt{K_b C}$  e  $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{b1} - \frac{1}{2} \log C$
- se viceversa la base è relativamente diluita e  $pK_{b1}$  relativamente basso si approssima  $[A^{2-}]$  nel bilancio di materia.  $[OH^-] = C$  e  $pH = 14 - pOH$  (formula della base forte)

### Soluzione contenente un anfolita



HA è solitamente molto debole, la  $K_{a2}$  e  $K_{b2}$  sono più piccole delle corrispondenti  $K_{a1}$  e  $K_{b1}$ :  $[H_2A]$  e  $[A^{2-}]$  sono trascurabili rispetto a  $[HA^-]$  nel bilancio di materia di A; il pH non è molto lontano da 7; se la concentrazione stechiometrica di HA è relativamente elevata, è possibile trascurare  $[H_3O^+]$  e  $[OH^-]$  nel bilancio protonico.



- $K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$  *I costante acidità*
  - $K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$  *II costante acidità*
- ~~$C = [H_2A] + [A^{2-}] + [HA^-]$~~
- $C \approx [HA]$  *bilancio di materia per A*
- ~~$[H_3O^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$~~
- $[H_2A] \approx [A^{2-}]$  *bilancio protonico*

$$[H^+]^2 = K_{a1} \cdot K_{a2}; [H^+] = \sqrt[2]{K_{a1}K_{a2}}; pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

### Diagrammi logaritmici

Per tracciare un diagramma logaritmico per una soluzione di una specie acido-base diprotica a concentrazione stechiometrica  $C_0$  è necessario tracciare le curve per il log  $[H_2A]$ , il log  $[HA^-]$  e il log  $[A^{2-}]$  sulla "matrice" del diagramma di distribuzione log-log.



si considera la ionizzazione di ciascun protone, come equilibrio parziale

- $$\begin{array}{c} -H^+ \\ H_2A \rightleftharpoons HA^- \\ +H^+ \end{array}$$
- $K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$  *I costante acidità*
- $$\begin{array}{c} -H^+ \\ HA^- \rightleftharpoons A^{2-} \\ +H^+ \end{array}$$
- $K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$  *II costante acidità*
  - $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$  *autoprotolisi dell'acqua*
  - $C_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$  *bilancio di materia*
  - $[H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$  *bilancio di carica*
  - $[H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$  *bilancio protonico*

$H_3O^+$	$+ H^+$		livello + 1
<b><math>H_2O</math></b>		<b><math>H_2A</math></b>	livello 0
$OH^-$	$- H^+$	$HA^-$	livello - 1
	$- H^+$	$A^{2-}$	livello - 2

si definiscono le frazioni molari:

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{C} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + \frac{K_{a1}[H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2A]}{[H^+]^2}}$$

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\begin{aligned} \log \alpha_{H_2A} &= \log[H^+]^2 - \log([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}) \\ &= -2pH - \log([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}) \end{aligned}$$

$$\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{C} = \frac{[HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[HA^-]}{\frac{[HA^-][H^+]}{K_{a1}} + [HA^-] + \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H^+]}}$$

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

$$\begin{aligned} \log \alpha_{HA^-} &= \log K_{a1}[H^+] - \log([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}) \\ &= -pH - pK_{a1} - \log([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}) \end{aligned}$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{C} = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[A^{2-}]}{\frac{[A^{2-}][H^+]}{K_{a1}K_{a2}} + [A^{2-}] + \frac{[H^+][A^{2-}]}{K_{a2}}}$$

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

$$\begin{aligned} \log \alpha_{A^{2-}} &= \log K_{a1}K_{a2} - \log([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}) \\ &= -pK_{a1} - pK_{a2} - \log([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}) \end{aligned}$$

approssimazioni:

**$pH \ll pK_{a1}$  ( $[H^+] \gg K_{a1}$ )**

$$\log \alpha_{H_2A} = -2pH - \log[H^+]^2 = -2pH + 2pH = 0$$

$$\log \alpha_{HA^-} = -pH - pK_{a1} + 2pH = pH - pK_{a1}$$

$$\log \alpha_{A^{2-}} = -pK_{a1} - pK_{a2} + 2pH = 2pH - pK_{a1} - pK_{a2}$$

**$pK_{a1} \ll pH \ll pK_{a2}$  ( $K_{a1} \gg [H^+] \gg K_{a2}$ )**

$$\log \alpha_{H_2A} = -2pH - \log K_{a1}[H^+] = -2pH - \log K_{a1} + \log[H^+] = pK_{a1} - pH$$

$$\log \alpha_{HA^-} = -pH - pK_{a1} + pH - pK_{a1} = 0$$

$$\log \alpha_{A^{2-}} = -pK_{a1} - pK_{a2} + pH + pK_{a1} = pH - pK_{a2}$$

**$pH \gg pK_{a2}$  ( $[H^+] \ll K_{a2}$ )**

$$\log \alpha_{H_2A} = -2pH - \log K_{a1}K_{a2} = pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH$$

$$\log \alpha_{HA^-} = -pH - pK_{a1} + pK_{a1} + pK_{a2} = pK_{a2} - pH$$

$$\log \alpha_{A^{2-}} = -pK_{a1} - pK_{a2} + pK_{a1} + pK_{a2} = 0$$

**$pH = pK_{a1}$  ( $[H^+] = K_{a1}$ )**

$$\log \alpha_{H_2A} = -2pH - \log 2[H^+]^2 = -2pH + 2pH - \log 2 = -\log 2 = -0,301$$

$$\log \alpha_{HA^-} = -pH - pK_{a1} - 2\log[K_{a1}]^2 = -pK_{a1} - pK_{a1} + 2pK_{a1} - \log 2 = -\log 2 = -0,301$$

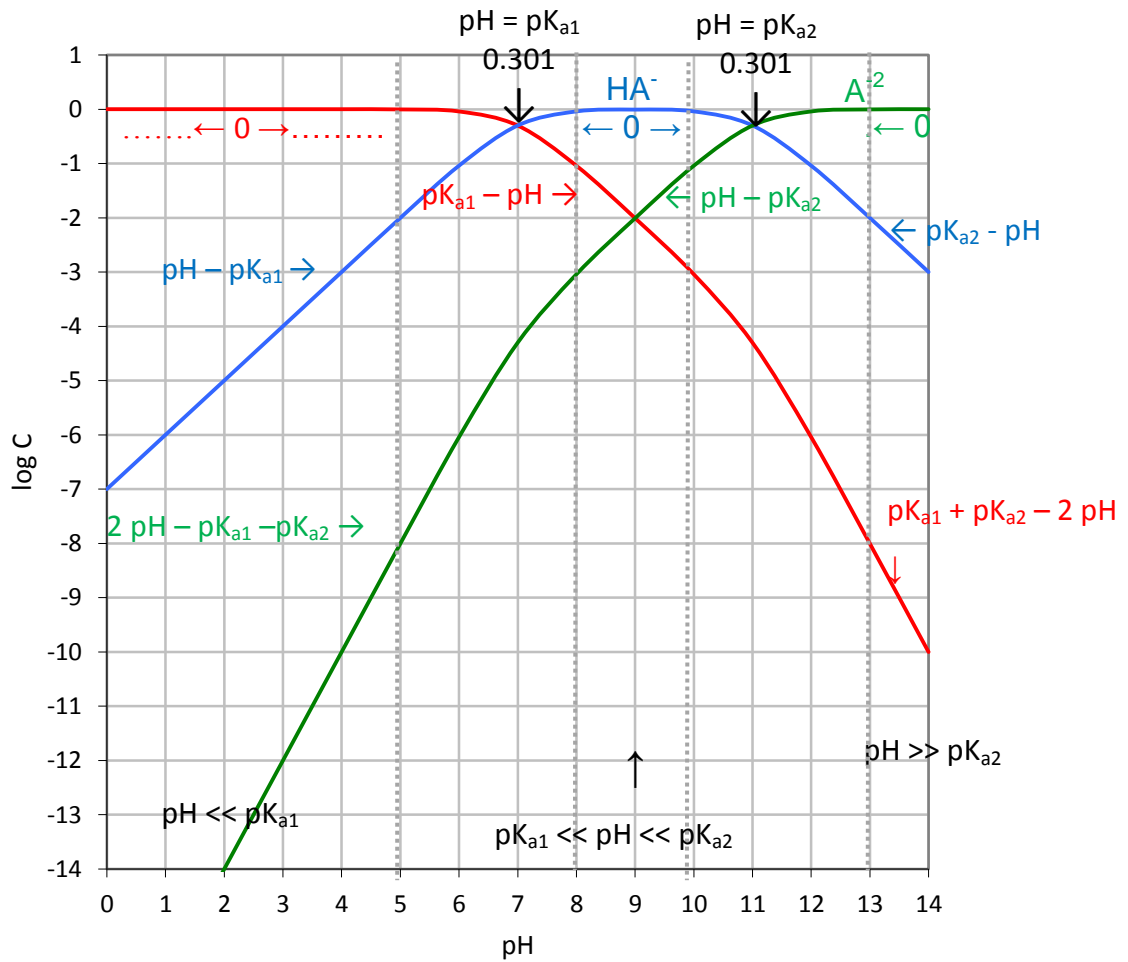
**$pH = pK_{a2}$  ( $[H^+] = K_{a2}$ )**

$$\log \alpha_{A^{2-}} = -pK_{a2} - \log[K_{a2}]^2 = -pK_{a2} + pK_{a2} - \log 2 = -\log 2 = -0,301$$

$$\begin{aligned} \log \alpha_{HA^-} &= -pK_{a2} - \log[H^+]^2 = -pK_{a2} - \log 2 - \log K_{a2} = -pK_{a2} - \log 2 + pK_{a2} = -\log 2 \\ &= -0,301 \end{aligned}$$

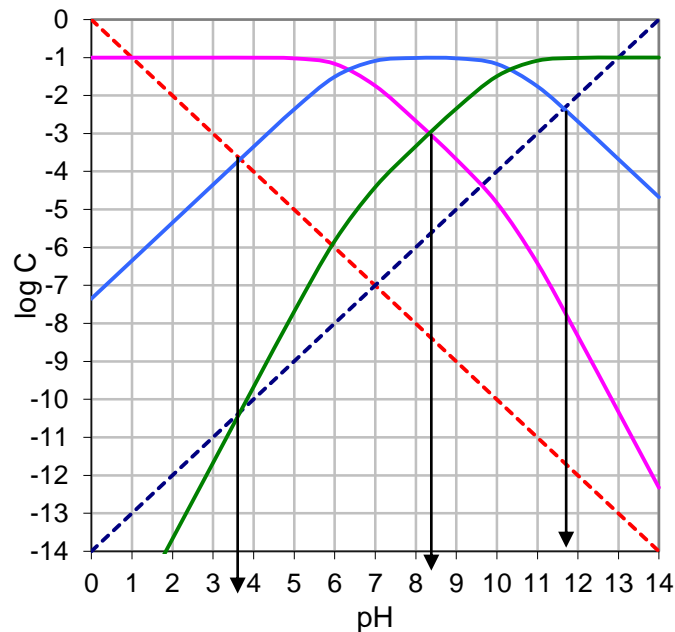
	$pH \ll pK_{a1}$	$pK_{a1} \ll pH \ll pK_{a2}$	$pH \gg pK_{a2}$	$pH = pK_{a1}$	$pH = pK_{a2}$
$\log \alpha_{H_2A}$	0	$pK_{a1} - pH$	$pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH$	-0,301	
$\log \alpha_{HA^-}$	$pH - pK_{a1}$	0	$pK_{a2} - pH$	-0,301	-0,301
$\log \alpha_{A^{2-}}$	$2pH - pK_{a1} - pK_{a2}$	$pH - pK_{a2}$	0		-0,301

$pK_{a1} = 7; pK_{a2} = 11, C_0 = 1$

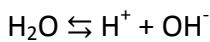
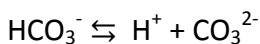


➤ Esempi:

- **Acido debole diprotico, Base debole diprotica; Anfolita** ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $K_{a1} = 4.5 \cdot 10^{-7}$  e  $K_{a2} = 4.4 \cdot 10^{-11}$ )



- Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,



5 specie,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^- \rightarrow 5$  equazioni

1.  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$  autoprotolisi
2.  $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$  I costante acidità
3.  $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$  II costante acidità
4.  $C_0 = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$  bilancio di materia
5.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$  bilancio di carica = bilancio protonico

I approssimazione:  $[\text{OH}^-] \ll [\text{HCO}_3^-]$  e  $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-] \rightarrow [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$

II approssimazione:  $[\text{H}_2\text{CO}_3] \gg [\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow C_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3]$

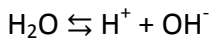
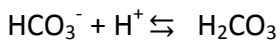
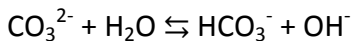
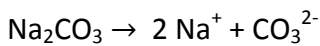
sostituzione in 1. ( $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$ )

dalla I approssimazione:  $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$

e con la II approssimazione:  $K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_0}$ ; quindi

$$[\text{H}^+]^2 = K_a \cdot C_0; [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-1}} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-8}} = 2.12 \cdot 10^{-4}; \text{pH} = 3.67$$

- Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



6 specie, Na<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, → 6 equazioni

1.  $\frac{K_w}{K_{a2}} = K_{b1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$
2.  $K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$
3.  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$  *autoprotolisi*
4.  $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$  *bilancio di carica*
5.  $C_0 = \frac{1}{2}[\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$  *bilancio di materia*
6.  $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-]$  *bilancio protonico*

I approssimazione:  $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{H}^+]$  e  $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3] \rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-]$

II approssimazione:  $[\text{HCO}_3^-] \ll [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow C_0 = [\text{CO}_3^{2-}]$

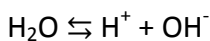
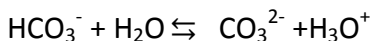
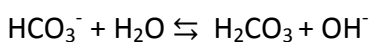
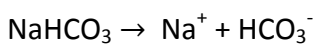
sostituzione in 1.  $\left(\frac{K_w}{K_{a2}} = K_{b1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}\right)$

dalla I approssimazione:  $K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]}$

e con la II approssimazione:  $K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0}$ ;  $\frac{K_w}{K_{a2}} = K_{b1} = \frac{10^{-14}}{4.4 \cdot 10^{-11}} = 2.272 \cdot 10^{-4}$

$[\text{OH}^-]^2 = K_{b1} \cdot C_0$ ;  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} \cdot C_0} = \sqrt{2.272 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1}} = 4.6 \cdot 10^{-3}$ , pOH = 2.33; pH = 11.67

- Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di NaHCO<sub>3</sub>



6 specie, Na<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, → 6 equazioni

1.  $\frac{K_w}{K_{a1}} = K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{10^{-14}}{4.5 \cdot 10^{-7}}$
2.  $K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$
3.  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$  *autoprotolisi*
4.  $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$  *bilancio di carica*



5.  $C_0 = [Na^+] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$  *bilancio di materia*

6.  $[H^+] + [H_2CO_3] = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$  *bilancio protonico*

la specie predominante nell'intervallo 7 – 11 di pH è certamente  $HCO_3^-$ , in questa zona vale:

l'approssimazione:  $[H_2CO_3] \gg [H^+]$  e  $[CO_3^{2-}] \gg [OH^-] \rightarrow [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$

l'approssimazione:  $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}]$  e  $[HCO_3^-] \gg [H_2CO_3] \rightarrow C_0 = [HCO_3^-]$

dalla  $K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$  si ricava  $[CO_3^{2-}] \rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[H^+]}$

dal bilancio protonico  $\rightarrow [CO_3^{2-}] = [H_2CO_3] = \frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[H^+]}$

quindi  $\rightarrow \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[H^+]}$  \*

dalla  $\frac{K_w}{K_{a1}}$  si ricava il rapporto  $\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \rightarrow \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} \cdot \frac{1}{[OH^-]}$

ma si risolve con  $[H^+]$  quale incognita, quindi  $\rightarrow \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} \cdot \frac{[H^+]}{K_w}$

si sostituisce in \*  $\rightarrow \frac{K_{a2}}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_{a1}} \cdot \frac{[H^+]}{K_w}$ ,

$[H^+]^2 = K_{a1}K_{a2}$ ;  $[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 4.4 \cdot 10^{-11}} = 4.45 \cdot 10^{-9}$ ; pH = 8.35

Se nell'intervallo considerato di pH il log  $C_0$  dell'anfolita  $HA^-$  si abbassa avvicinandosi alle rette  $[H^+]$

e  $[OH^-]$  è necessario risolvere esattamente a partire dal bilancio protonico non approssimato  $\rightarrow$

$[H^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$

dalla  $\frac{K_w}{K_{a1}}$

dalla  $K_{a2}$

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

moltiplico per  $[H^+]$

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

$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2}[HA^-]}{1 + \frac{[HA^-]}{K_{a1}}}}$

ma dal bilancio di materia, l'approssimazione  $\rightarrow C_0 = [HA^-]$ , quindi

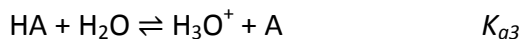
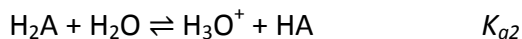
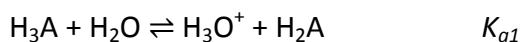
$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_w + K_{a1}K_{a2}C_0}{K_{a1} + C_0}}$

oppure risolvere graficamente tracciando le rette:

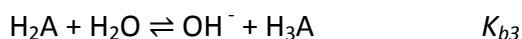
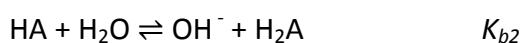
$\log([H^+] + [H_2A])$  e  $\log([OH^-] + [A^{2-}])$  e determinare il punto in cui si incrociano.

## Soluzione contenente una specie acido- base triprotica

La  $K_a$  dissociazione dei vari acidi vengono numerate a partire da quella dell'acido più protonato ( $K_{a1} > K_{a2} > \dots > K_{aN}$ ).



La  $K_b$  dissociazione delle varie basi vengono numerate a partire da quella della base più deprotonata ( $K_{b1} > K_{b2} > \dots > K_{bN}$ ).



La relazione tra le costanti è la seguente:

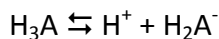
$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_{a2} \cdot K_{b2} = K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w$$

### Trattamento Algebrico:

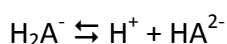
Si fanno considerazioni simili per le specie diprotiche in soluzione.

### Diagrammi logaritmici

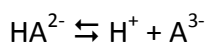
Si considera la ionizzazione di ciascun protone come equilibrio parziale:



$$1) K_1 = \frac{[H^+][H_2A^-]}{[H_3A]}; \quad [H_2A^-] = \frac{K_1 \cdot [H_3A]}{[H^+]}$$



$$2) K_2 = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}; \quad [HA^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [H_2A^-]}{[H^+]}$$



$$3) K_3 = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}; \quad [A^{3-}] = \frac{K_3 \cdot [HA^{2-}]}{[H^+]}$$



$$4) K_w = [H^+][OH^-]; \quad \text{autoprotolisi}$$

$$5) [H^+] = [OH^-] + [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] \quad \text{bilancio di carica}$$

$$6) C = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] \quad \text{bilancio di materia}$$

La ionizzazione può essere considerata a stadi se le costanti,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ , sono sufficientemente diverse (almeno 1000 volte)

si definiscono le frazioni molari ( $\alpha$ ):

$$\alpha_0 = \frac{[H_3A]}{C_0}; \quad \alpha_1 = \frac{[H_2A^-]}{C_0}; \quad \alpha_2 = \frac{[HA^{2-}]}{C_0}; \quad \alpha_3 = \frac{[A^{3-}]}{C_0}$$

$$C_0 = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{-2}] + [A^{-3}]$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3A]}{[H_3A] + \frac{K_1[H_3A]}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2[H_3A]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3[H_3A]}{[H^+]^3}}$$

$$= \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

$$\log \alpha_0 = \log[H^+]^3 - \log([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3) = -3pH - \log$$

$$([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_2A^-]}{[H_2A^-] + \frac{[H^+][H_2A^-]}{K_1} + \frac{K_2[H_2A^-]}{[H^+]} + \frac{K_2 \cdot K_3[H_2A^-]}{[H^+]^2}}$$

$$= \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

$$\log \alpha_1 = \log K_1[H^+]^2 - \log([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)$$

$$= -2pH - pK_1 - \log$$

$$([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 \cdot K_2[H^+]}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

$$\log \alpha_2 = \log K_1 \cdot K_2[H^+] - \log([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)$$

$$= -pH - pK_1 - pK_2 - \log$$

$$([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

$$\log \alpha_3 = \log K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 - \log([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)$$

$$= -pK_1 - pK_2 - pK_3 - \log$$

$$([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)$$

- $pH \ll pK_1; [H^+] \gg K_1$

$$\log \alpha_0 = -3pH - \log[H^+]^3 = -3pH + 3pH = 0$$

$$\log \alpha_1 = -2pH - pK_1 + 3pH = pH - pK_1$$

$$\log \alpha_2 = -pH - pK_1 - pK_2 + 3pH = 2pH - pK_1 - pK_2$$

$$\log \alpha_3 = -pK_1 - pK_2 - pK_3 + 3pH = 3pH - pK_1 - pK_2 - pK_3$$

- $pK_1 \ll pH \ll pK_2; K_1 \gg [H^+] \gg K_2$

$$\log \alpha_0 = -3pH - \log(K_1[H^+]^2) = -3pH + pK_1 + 2pH = pK_1 - pH$$

$$\log \alpha_1 = -2pH - pK_1 + pK_1 + 2pH = 0$$

$$\log \alpha_2 = -pH - pK_1 - pK_2 + pK_1 + 2pH = pH - pK_2$$

$$\log \alpha_3 = -pK_1 - pK_2 - pK_3 + pK_1 + 2pH = 2pH - pK_2 - pK_3$$

- $pK_2 \ll pH \ll pK_3; K_2 \gg [H^+] \gg K_3$

$$\log \alpha_0 = -3pH - \log(K_1 \cdot K_2[H^+]) = -3pH + pK_1 + pK_2 + pH = -2pH + pK_1 + pK_2$$

$$\log \alpha_1 = -2pH - pK_1 + pK_1 + pK_2 + pH = -pH + pK_2$$

$$\log \alpha_2 = -pH - pK_1 - pK_2 + pK_1 + pK_2 + pH = 0$$

$$\log \alpha_3 = -pK_1 - pK_2 - pK_3 + pK_1 + pK_2 + pH = pH - pK_3$$

- $pH \gg pK_3; [H^+] \ll K_3$

$$\log \alpha_0 = -3pH - \log(K_1 \cdot K_2 \cdot K_3) = -3pH + pK_1 + pK_2 + pK_3$$

$$\log \alpha_1 = -2pH - pK_1 + pK_1 + pK_2 + pK_3 = -2pH + pK_2 + pK_3$$

$$\log \alpha_2 = -pH - pK_1 - pK_2 + pK_1 + pK_2 + pK_3 = -pH + pK_3$$

$$\log \alpha_3 = -pK_1 - pK_2 - pK_3 + pK_1 + pK_2 + pK_3 = 0$$

	$pH \ll pK_1$ $[H^+] \gg K_1$	$pK_1 \ll pH \ll pK_2$ $K_1 \gg [H^+] \gg K_2$	$pK_2 \ll pH \ll pK_3$ $K_2 \gg [H^+] \gg K_3$	$pH > pK_3$ $[H^+] \ll K_3$
$\log \alpha_0$	0	$pK_1 - pH$	$-2pH + pK_1 + pK_2$	$-3pH + pK_1 + pK_2 + pK_3$
$\log \alpha_1$	$pH - pK_1$	0	$-pH + pK_2$	$-2pH + pK_2 + pK_3$
$\log \alpha_2$	$2pH - pK_1 - pK_2$	$pH - pK_2$	0	$-pH + pK_3$
$\log \alpha_3$	$3pH - pK_1 - pK_2 - pK_3$	$2pH - pK_2 - pK_3$	$pH - pK_3$	0

	$pH = pK_1$	$pH = pK_2$	$pH = pK_3$
$\log \alpha_0$	-0,301		
$\log \alpha_1$	-0,301	-0,301	
$\log \alpha_2$		-0,301	-0,301
$\log \alpha_3$			-0,301

diagramma:  $pK_{a1} = 4$ ;  $pK_{a2} = 8$ ;  $pK_{a3} = 12$

$\alpha_0$

ascisse (pH)	ordinate (log)	
1-3	0	0
4	-0.301	pH = pK <sub>1</sub>
5	-5 + 4 = -1	- pH + pK <sub>1</sub>
6	-6 + 4 = -2	
7	-7 + 4 = -3	
9	-18 + 4 + 8 = -6	- 2 pH + pK <sub>1</sub> + pK <sub>2</sub>
10	-20 + 4 + 8 = -8	
11	-22 + 4 + 8 = -10	
13	-39 + 4 + 8 + 12 = -15	- 3 pH + pK <sub>1</sub> + pK <sub>2</sub> + pK <sub>3</sub>

$\alpha_1$

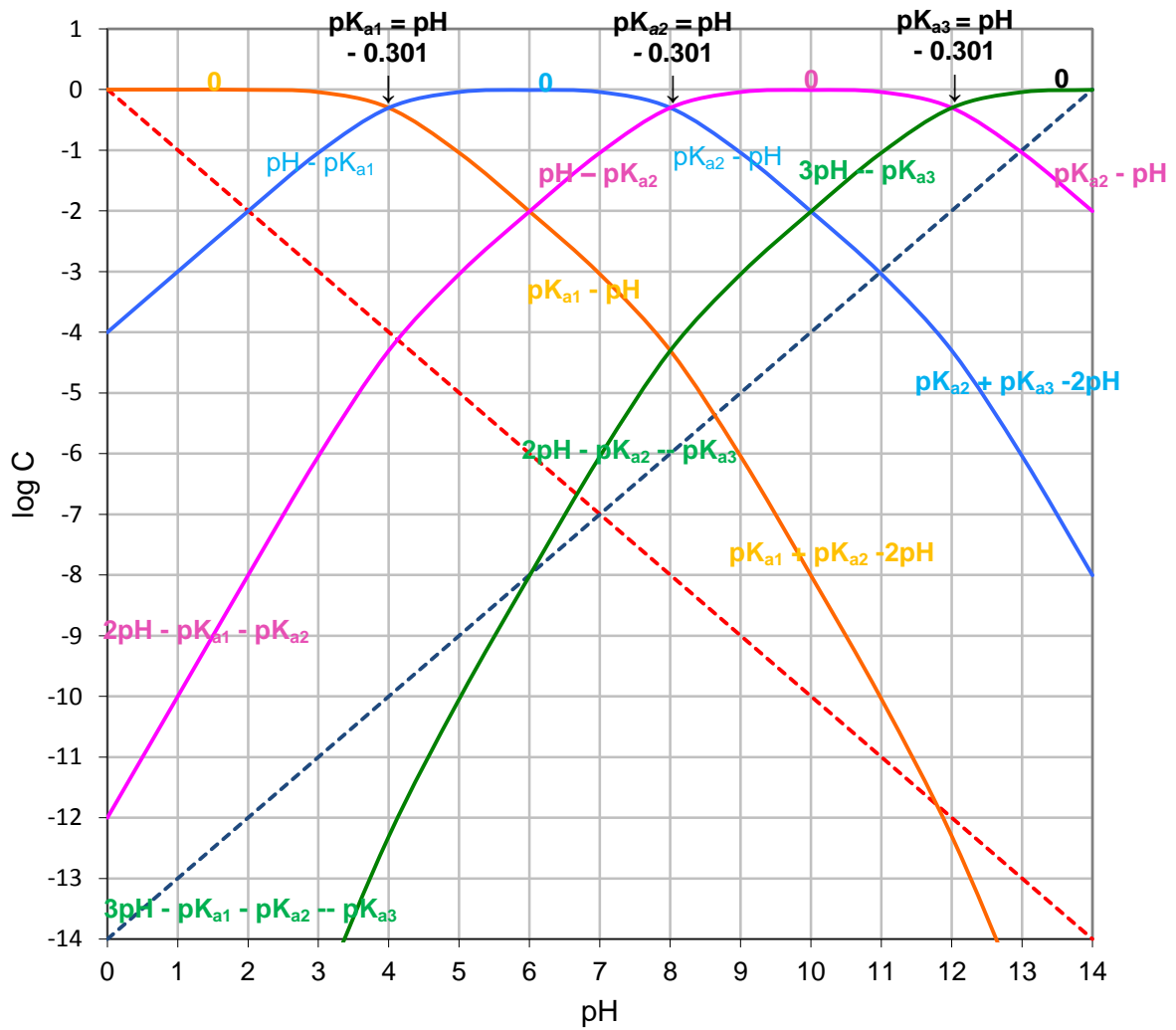
ascisse (pH)	ordinate (log)	
1	1 - 4 = -3	pH - pK <sub>1</sub>
2	2 - 4 = -2	
3	3 - 4 = -1	
4	-0.301	pH = pK <sub>1</sub>
5 - 6 - 7	0	0
8	-0.301	pH = pK <sub>2</sub>
9	-9 + 8 = -1	- pH + pK <sub>2</sub>
10	-10 + 8 = -2	
11	-11 + 8 = -3	
13	-26 + 8 + 12 = -6	- 2 pH + pK <sub>2</sub> + pK <sub>3</sub>
14	-28 + 8 + 12 = -8	

$\alpha_2$

ascisse (pH)	ordinate (log)	
1	2 - 4 - 8 = -10	2 pH - pK <sub>1</sub> - pK <sub>2</sub>
2	4 - 4 - 8 = -8	
3	6 - 4 - 8 = -6	
4	-0.301	pH = pK <sub>1</sub>
5	5 - 8 = -3	pH - pK <sub>2</sub>
6	6 - 8 = -2	
7	7 - 8 = -1	
8	-0.301	pH = pK <sub>2</sub>
9 - 10 - 11	0	0
13	-13 + 12 = -1	- pH + pK <sub>2</sub>
14	-14 + 12 = -2	

$\alpha_3$

ascisse (pH)	ordinate (log)	
1	3 - 4 - 8 - 12 = -21	3 pH - pK <sub>1</sub> - pK <sub>2</sub> - pK <sub>3</sub>
2	6 - 4 - 8 - 12 = -18	
3	9 - 4 - 8 - 12 = -15	
5	10 - 8 - 12 = -10	2 pH - pK <sub>2</sub> - pK <sub>3</sub>
6	12 - 8 - 12 = -8	
7	14 - 8 - 12 = -6	
9	9 - 12 = -3	pH - pK <sub>3</sub>
11	11 - 12 = -1	
12	-0.301	pH = pK <sub>3</sub>
13 - 14	0	0



$\alpha_0 = H_3A$ ;  $\alpha_1 = H_2A^-$ ;  $\alpha_2 = HA^{2-}$ ;  $\alpha_3 = A^{3-}$

se  $\alpha_0 = \alpha_2$

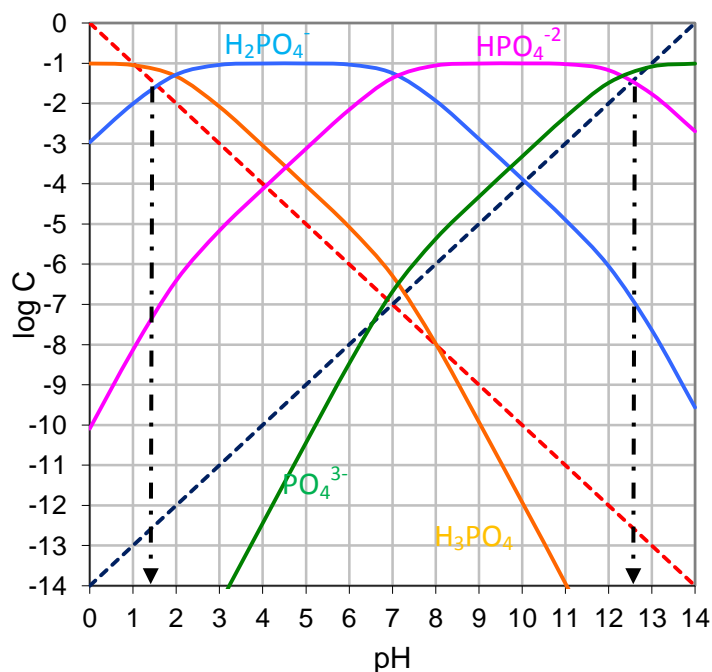
$$[H_3A] = [HA^{-2}]; [H^+] = \frac{K_1[H_2A^-]}{[HA^{-2}]} [H^+] = \frac{K_1 K_2}{[H^+]}; \rightarrow [H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

se  $\alpha_1 = \alpha_3$

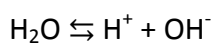
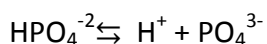
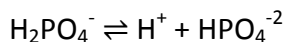
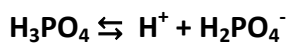
$$[H_2A^-] = [A^{3-}]; \rightarrow [H^+] = \sqrt{K_2 K_3}$$

➤ Esempio

**Acido debole triprotico, Base debole triprotica; 2 Anfoliti (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>1</sub> = 1.1 · 10<sup>-2</sup>; K<sub>2</sub> = 7.7 · 10<sup>-8</sup>; K<sub>3</sub> = 4.8 · 10<sup>-13</sup>)**



- Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,



6 specie, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, → 6 equazioni

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad \text{I costante acidità}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad \text{II costante acidità}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \quad \text{III costante acidità}$$

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad \text{autoprotolisi}$$

$$C_0 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad \text{bilancio di materia}$$

$$[H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \quad \text{bilancio di carica} = \text{bilancio protonico}$$

$$K_{a1} = 1.1 \cdot 10^{-2} \quad (pK_{a1} = 1.96); \quad K_{a2} = 7.7 \cdot 10^{-8} \quad (pK_{a2} = 7.12); \quad K_{a3} = 4.8 \cdot 10^{-13} \quad (pK_{a3} = 12.32)$$

$$\text{I approssimazione: } [H_2PO_4^-] \gg [HPO_4^{2-}], [H_2PO_4^-] \gg [PO_4^{3-}] \text{ e } [H_2PO_4^-] \gg [OH^-] \rightarrow [H^+] = [H_2PO_4^-]$$

$$\text{II approssimazione: } [H_3PO_4] \approx [H_2PO_4^-], [H_3PO_4] \gg [HPO_4^{2-}] \text{ e } [H_3PO_4] \gg [PO_4^{3-}] \rightarrow C_0 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-],$$

$$\text{quindi } [H_3PO_4] = C_0 - [H^+]$$

$$\text{sostituzione in 1. } (K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]})$$

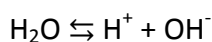
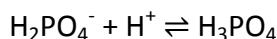
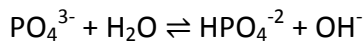
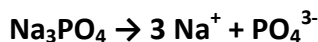
$$\text{dalla I approssimazione: } K_{a1} = \frac{[H^+][H^+]}{[H_3PO_4]} = \frac{[H^+]^2}{[H_3PO_4]}$$

$$\text{e con la II approssimazione: } K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{C_0 - [H^+]}$$

$$[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] - K_{a1}C = 0$$

$$[H^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C}}{2} = \frac{-1.1 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(1.1 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 1.1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1}}}{2} = 2.81 \cdot 10^{-2}; \quad \text{pH} = 1.55$$

- Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di  $Na_3PO_4$



7 specie,  $Na^+$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $H^+$  e  $OH^-$ ,  $\rightarrow 7$  equazioni

$$\frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{[OH^-][HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{10^{-14}}{4.8 \cdot 10^{-13}} = 2.08 \cdot 10^{-2} \quad \text{costante d'idrolisi}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad \text{II costante acidità}$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad \text{I costante acidità}$$

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad \text{autoprotolisi}$$

$$C_0 = 1/3 [Na^+] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad \text{bilancio di materia}$$

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \quad \text{bilancio di carica}$$

$$[OH^-] = [H^+] + [HPO_4^{2-}] + 2[H_2PO_4^-] + 3[H_3PO_4] \quad \text{bilancio protonico}$$

$$\text{I approssimazione: } [HPO_4^{2-}] \gg [H_2PO_4^-], [HPO_4^{2-}] \gg [H^+] \text{ e } [HPO_4^{2-}] \gg [H_3PO_4] \rightarrow [OH^-] = [HPO_4^{2-}]$$

$$\text{II approssimazione: } [PO_4^{3-}] \approx [HPO_4^{2-}], [PO_4^{3-}] \gg [H_2PO_4^-] \text{ e } [PO_4^{3-}] \gg [H_3PO_4] \rightarrow C_0 = [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$



quindi  $[PO_4^{3-}] = C_0 - [OH^-]$

$$\text{sostituzione in } \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{[OH^-][HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-13}} = 2,08 \cdot 10^{-2}$$

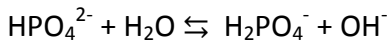
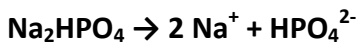
$$\frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{[OH^-][HPO_4^{2-}]}{C_0 - [OH^-]} = \frac{[OH^-][OH^-]}{C_0 - [OH^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_{a3}} = K_i = \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]}; [OH^-]^2 + K_i[OH^-] - K_i C = 0$$

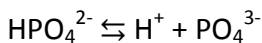
$$[OH^-] = \frac{-K_i + \sqrt{K_i^2 + 4K_i C}}{2} = \frac{-2,08 \cdot 10^{-2} + \sqrt{4,33 \cdot 10^{-4} + 8,32 \cdot 10^{-3}}}{2} = 3,6 \cdot 10^{-2};$$

pOH = 1.44; pH = 12.56

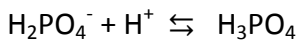
- Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di  $Na_2HPO_4$



$$1. \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{10^{-14}}{7,5 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-7}$$



$$2. K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$



$$3. K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 1,1 \cdot 10^{-2}$$

$$4. [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

*autoprotolisi*

$$5. C_0 = 1/2 [Na^+] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

*bilancio di materia*

$$6. [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$

*bilancio di carica*

$$7. [OH^-] + [PO_4^{3-}] = [H^+] + [H_2PO_4^-] + 2[H_3PO_4]$$

*bilancio protonico*

la specie predominante nell'intervallo 8 – 12 di pH è certamente  $HPO_4^{2-}$ , in questa zona vale:

I approssimazione:  $[OH^-] \approx [PO_4^{3-}]$ ,  $[H_2PO_4^-] \gg [H^+]$  e  $[H_2PO_4^-] \gg [H_3PO_4] \rightarrow [OH^-] + [PO_4^{3-}] = [H_2PO_4^-]$

II approssimazione: bilancio di materia:  $[HPO_4^{2-}] \gg [H_2PO_4^-]$ ,  $[HPO_4^{2-}] \gg [PO_4^{3-}]$  e  $[HPO_4^{2-}] \gg [H_3PO_4] \rightarrow [HPO_4^{2-}] = C_0$

$$\text{quindi, dalla } K_{a3} \rightarrow [PO_4^{3-}] = \frac{K_3 [HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{K_3 C_0 [OH^-]}{K_w}$$

sostituzione nel bilancio protonico

$$[H_2PO_4^-] = [OH^-] + \frac{K_3 C_0 [OH^-]}{K_w} = [OH^-] \left( 1 + \frac{K_3 C_0}{K_w} \right) = [OH^-] \left( 1 + \frac{4,8 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-1}}{10^{-14}} \right) = 5,8 [OH^-]$$

$$\text{sostituzione in } 1. \frac{K_w}{K_2} = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{5,8 [OH^-][OH^-]}{C_0}$$

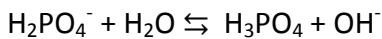
$$[OH^-] = \sqrt[2]{\frac{K_w C_0}{K_2 \cdot 5,8}} = \sqrt[2]{\frac{1,3 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-1}}{5,8}} = 4,7 \cdot 10^{-5}$$

$$pOH = 4,32; pH = 14 - pOH = 9,67$$

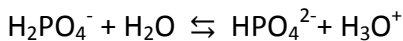
Se nel bilancio protonico si può approssimare anche  $[OH^-]$ :

$$[H^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}} = 1,90 \cdot 10^{-10}; pH = 9,72$$

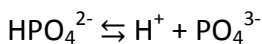
- Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di  $NaH_2PO_4$



$$\frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]} \quad \text{costante d'idrolisi}$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad \text{II costante acidità}$$



$$K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \quad \text{III costante acidità}$$

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad \text{autoprotolisi}$$

$$C_0 = [Na^+] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad \text{bilancio di materia}$$

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \quad \text{bilancio di carica}$$

$$[H^+] + [H_3PO_4] = [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] \quad \text{bilancio protonico}$$

la specie predominante nell'intervallo 2 – 7 di pH è certamente  $HPO_4^{2-}$ , in questa zona vale:

I approssimazione: bilancio protonico:  $[H^+] \approx [H_3PO_4]$ ,  $[HPO_4^{2-}] \gg [OH^-]$  e  $[HPO_4^{2-}] \gg [PO_4^{3-}] \rightarrow$

$$[H^+] + [H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}]$$

II approssimazione: bilancio di materia:  $[H_2PO_4^-] \gg [H_3PO_4]$ ,  $[H_2PO_4^-] \gg [HPO_4^{2-}]$  e  $[H_2PO_4^-] \gg$

$$[PO_4^{3-}] \rightarrow [H_2PO_4^-] = C_0$$

$$\text{quindi, dalla } K_{idrolisi} \rightarrow [H_3PO_4] = \frac{K_w [H_2PO_4^-]}{K_{a1} [OH^-]}$$

sostituzione nel bilancio protonico

$$[H^+] + \frac{K_w [H_2PO_4^-]}{K_{a1} [OH^-]} = [HPO_4^{2-}]$$

$$\text{dalla } K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \text{ si ricava } [HPO_4^{2-}]$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a2} [H_2PO_4^-]}{[H^+]}$$

sostituzione nel bilancio protonico, sapendo che  $[H_2PO_4^-] = C_0$

$$[H^+] + \frac{K_w C_0}{K_{a1}[OH^-]} = \frac{K_{a2}C_0}{[H^+]}$$

$$[H^+] + \frac{K_w C_0}{K_{a1}} \cdot \frac{[H^+]}{K_w} = \frac{K_{a2}C_0}{[H^+]}$$

$$[H^+] + \frac{C_0}{K_{a1}} \cdot [H^+] = \frac{K_{a2}C_0}{[H^+]}$$

si moltiplica per  $K_{a1} \cdot [H^+] \rightarrow C_0[H^+]^2 + K_{a1}[H^+]^2 - K_{a1}K_{a2}C_0 = 0$

$$[H^+]^2(C_0 + K_{a1}) = K_{a1}K_{a2}C_0$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a1}K_{a2}C_0}{C_0 + K_{a1}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}C_0}{C_0 + K_{a1}}} = \sqrt{\frac{7.5 \cdot 10^{-8} \cdot 1.1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1}}{10^{-1} + 1.1 \cdot 10^{-2}}} = 2.73 \cdot 10^{-5}$$

pH = 4.56

Se nel bilancio protonico è possibile approssimare anche  $[H^+]$ :

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = 2.87 \cdot 10^{-5};$$

pH = 4.54