**Acido poliprotico forte**

HnA → n H+ + An-

[H+] = n C0; log[H+] = log n C0

pH = - log C0 – 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.

 **-H+ -H+**

**H2A ⮀ HA- ⮀ A-2**

 **+H+ +H+**

Le costanti di acidità sono quindi due:

$$K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HA\right]}{\left[H\_{2}A\right]}$$

$$K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$$

Le corrispondenti costanti di basicità sono:

$$K\_{b1}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[HA\right]}{\left[A^{-2}\right]}$$

$$K\_{b2}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[H\_{2}A\right]}{\left[HA^{-}\right]}$$

è praticamente sempre *K*a1 > *K*a2 e *K*b1 > *K*b2

*Ka1 x Kb2 = Kw pKa1 + pKb2 = pKw*

*Kb1 x Ka2 = Kw pKb1 + Ka2= pKw*

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

* una soluzione dell’acido H2A (o H2ACl = H2A+ + Cl-, o H2ACl2 = H2A2+ + 2Cl-, ecc…)
* una soluzione della base A (o Na2A = 2Na+ + A2-, o NaA = Na+ + A-, o ecc……)
* una soluzione dell’anfolita HA (o NaHA = Na+ + HA-, o HACl = HA+ + Cl-)

5 incognite; [H3O+], [OH–], [H2A], [HA], [A], → 5 equazioni

1. [H3O+] [OH–] = Kw *autoprotolisi dell’acqua*
2. $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HA^{-}\right]}{\left[H\_{2}A\right]}$ *I costante acidità*
3. $K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{2-}\right]}{\left[HA^{-}\right]}$ *II costante acidità*
4. C = [H2A] + [HA-] + [A2-] *bilancio di materia per A*
5. il *bilancio protonico* ; diverso nei tre casi:

H2A:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| H3O+ | + H+ |  | livello + 1 |  |
| **H2O** |  | **H2A** | livello 0 |  |
| OH- | - H+ | HA- | livello - 1 |  |
|  | - H+ | A-2 | livello - 2 | cede 2 H+ |

[H3O+] = [OH-] + [HA-] + **2**[A-2]

A-2:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | + H+ | H2A | livello + 2 | accetta 2 H+ |
| H3O+ | + H+ | HA- | livello + 1 |  |
| **H2O** |  | **A-2** | livello 0 |  |
| OH- | - H+ |  | livello - 1 |  |

[H3O+] + [HA-] + **2**[H2A] = [OH-]

HA-:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| H3O+ | + H+ | H2A | livello + 1 |  |
| **H2O** |  | **HA-** | livello 0 |  |
| OH- | - H+ | A-2 | livello - 1 |  |

[H3O+] + [H2A] = [OH-] + [A-2]

**Soluzione contenente un acido diprotico H2A**

1. [H3O+] . [OH–] = K*w* a*utoprotolisi dell’acqua*
2. $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HA^{-}\right]}{\left[H\_{2}A\right]}$ *I costante acidità*
3. $K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{2-}\right]}{\left[HA^{-}\right]}$ *II costante acidità*

C0 = [H2A] + [HA-] + [A2-]

1. C0 ≈ [H2A] + [HA-] *bilancio di materia*

[H3O+] = [OH-] + [HA-] + 2[A2]

1. [H3O+] ≈ [HA] *bilancio protonico*

dalla 4. → [H2A] = C0 - [HA-] ma dalla 5. → [H2A] = C0 - [H3O+]

sostituzione in 1. → $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[H^{+}\right]}{C-\left[H^{+}\right]}$; $\left[H^{+}\right]=\frac{-K\_{a}+\sqrt{K\_{a}^{2}+4K\_{a}C}}{2}$

* se l'acido è relativamente concentrato e p*K*a1 relativamente elevato si approssima [HA-] nel bilancio di materia: $\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{a}C}$; pH = ½ pKa - ½ log C;
* se viceversa l'acido è relativamente diluito e p*K*a1 relativamente basso si approssima [H2A] nel bilancio di materia: [H+] = C; pH = - log C(formula dell'acido forte).

**Soluzione contenente una base diprotica**

1. [H3O+] . [OH–] = Kw *autoprotolisi dell’acqua*
2. $K\_{b1}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[HA^{-}\right]}{\left[A^{-2}\right]}$ *I costante basicità*
3. $K\_{a2}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[H\_{2}A\right]}{\left[HA^{-}\right]}$ *II costante basicità*

C = 2[H2A] + [HA-] + [A2-]

1. C ≈ [HA] + [A2-] *bilancio di materia per A*

[OH-] = [H3O+] + [HA-] + 2[H2A]

1. [OH-] ≈ [HA-]  *bilancio protonico*

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

* se la base è relativamente concentrata e p*K*b1 relativamente elevato si approssima [HA-] nel bilancio di materia; $\left[OH^{-}\right]=\sqrt{K\_{b}C}$ *e pH = 14 -½ pKb1 - ½ log C*
* se viceversa la base è relativamente diluita e p*K*b1 relativamente basso si approssima [A-2] nel bilancio di materia. [OH-] = C epH = 14 - pOH (formula della base forte)

**Soluzione contenente un anfolita**

**HA-** + H2O ⮀ A-2 + H3O+ $K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-2}\right]}{\left[HA^{-}\right]}$

**HA-**+ H2O ⮀ H2A + OH- $K\_{b2}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[H\_{2}A\right]}{\left[HA^{-}\right]}$

HA è solitamente molto debole, la *K*a2 e *K*b2 sono più piccole delle corrispondenti *K*a1 e *K*b1: [H2A] 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 [H3O+] e [OH–] nel bilancio protonico.

[H3O+].[OH–] = Kw *autoprotolisi dell’acqua*

1. $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HA^{-}\right]}{\left[H\_{2}A\right]}$ *I costante acidità*
2. $K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{2-}\right]}{\left[HA^{-}\right]}$ *II costante acidità*

C = [H2A] + [A-2] + [HA-]

1. C ≈ [HA-] *bilancio di materia per A*

[H3O+] + [H2A] = [OH-] + [A-2]

1. [H2A] ≈ [A-2] *bilancio protonico*

 [H+]2 = *Ka1 . Ka2*; $\left[H^{+}\right]=\sqrt[2]{K\_{a1}K\_{a2}}$*;* $pH=\frac{pK\_{a1}+ pK\_{a2}}{2}$

**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 [H2A], il log [HA] e il log [A] sulla "matrice" del diagramma di distribuzione log-log.

 -H+ -H+

H2A ⮀ HA- ⮀ A-2

 +H+ +H+

si considera la ionizzazione di ciascun protone, come equilibrio parziale

 -H+

H2A ⮀ HA-

 +H+

1. $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HA\right]}{\left[H\_{2}A\right]}$ *I costante acidità*

-H+

HA- ⮀ A-

 +H+

1. $K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$ *II costante acidità*
2. [H3O+] . [OH–] = Kw *autoprotolisi dell’acqua*
3. C0 = [H2A] + [HA-] + [A2-] *bilancio di materia*
4. [H3O+] = [HA-] + 2 [A2-] + [OH-] *bilancio di carica*
5. [H3O+] =[OH-] + [HA-] + 2 [A2-] *bilancio protonico*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  H3O+ | + H+ |  | livello + 1 |
| **H2O** |  | **H2A** | livello 0 |
| OH- | - H+ | HA- | livello - 1 |
|  | - H+ | A2- | livello - 2 |

si definiscono le frazioni molari:

$$α\_{H\_{2}A}= \frac{\left[H\_{2}A\right]}{C}=\frac{\left[H\_{2}A\right]}{\left[H\_{2}A\right]+\left[HA^{-}\right]+\left[A^{2-}\right]}=\frac{\left[H\_{2}A\right]}{\left[H\_{2}A\right]+\frac{K\_{a1}\left[H\_{2}A\right]}{\left[H^{+}\right]}+\frac{K\_{a1}K\_{a2}\left[H\_{2}A\right]}{\left[H^{+}\right]^{2}}}$$

$$α\_{H\_{2}A}=\frac{\left[H^{+}\right]^{2}}{\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2}}$$

$$log α\_{H\_{2}A}=log\left[H^{+}\right]^{2}-log(\left[H^{+}\right]^{2}+ K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2})= -2pH-log(\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2})$$

$$α\_{HA^{-}}= \frac{\left[HA^{-}\right]}{C}=\frac{\left[HA^{-}\right]}{\left[H\_{2}A\right]+\left[HA^{-}\right]+\left[A^{2-}\right]}=\frac{\left[HA^{-}\right]}{\frac{\left[HA^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{K\_{a1}}+\left[HA^{-}\right]+\frac{K\_{a2}\left[HA^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]}}$$

$$α\_{HA^{-}}=\frac{K\_{a1}\left[H^{+}\right]}{\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2}}$$

$$log α\_{HA^{-}}=logK\_{a1}\left[H^{+}\right]-log\left(\left[H^{+}\right]^{2}+ K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2}\right)= -pH-pK\_{a1}-log(\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2})$$

$$α\_{A^{2-}}= \frac{\left[A^{2-}\right]}{C}=\frac{\left[A^{2-}\right]}{\left[H\_{2}A\right]+\left[HA^{-}\right]+\left[A^{2-}\right]}=\frac{\left[A^{2-}\right]}{\frac{\left[A^{2-}\right]\left[H^{+}\right]}{K\_{a1}K\_{a2}}+\left[A^{2-}\right]+\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{2-}\right]}{K\_{a2}}}$$

$$α\_{A^{2-}}=\frac{K\_{a1}K\_{a2}}{\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2}}$$

$$log α\_{A^{2-}}=logK\_{a1}K\_{a2}-log\left(\left[H^{+}\right]^{2}+ K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2}\right)= -pK\_{a1}-pK\_{a2}-log(\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2})$$

approssimazioni:

***pH << pKa1* (*[H+] >> Ka1*)**

$$logα\_{H\_{2}A}=- 2pH-log\left[H^{+}\right]^{2}=-2 pH+2 pH=0$$

$$logα\_{HA^{-}}=- pH-pK\_{a1}+2pH=pH-pK\_{a1}$$

$logα\_{A^{2-}}=- pK\_{a1}-pK\_{a2}+2pH $*=*$ 2 pH-pK\_{a1}-pK\_{a2}$

***pKa1 << pH << pKa2* (*Ka1 >> [H+] >> Ka2*)**

$$logα\_{H\_{2}A}=- 2pH-logK\_{a1}\left[H^{+}\right]=- 2 pH- logK\_{a1}+log\left[H^{+}\right]= pK\_{a1}-pH$$

$$logα\_{HA^{-}}=- pH-pK\_{a1}+pH-pK\_{a1}=0$$

$$logα\_{A^{2-}}=- pK\_{a1}-pK\_{a2}+pH+ pK\_{a1}=pH-pK\_{a2}$$

***pH >> pKa2* (*[H+] << Ka2*)**

$logα\_{H\_{2}A}=- 2pH-logK\_{a1}K\_{a2}$*=* $pK\_{a1}+pK\_{a2}-2pH$

$$logα\_{HA^{-}}=- pH-pK\_{a1}+pK\_{a1}+pK\_{a2}= pK\_{a2}-pH$$

$$logα\_{A^{2-}}=- pK\_{a1}-pK\_{a2}+pK\_{a1}+pK\_{a2}=0$$

***pH = pKa1* (*[H+] = Ka1*)**

$$logα\_{H\_{2}A}=-2pH-log2\left[H^{+}\right]^{2}=-2pH+2pH-log2=-log2=- 0,301$$

$$logα\_{HA^{-}}=-pH-pK\_{a1}-2log\left[K\_{a1}\right]^{2}=-pK\_{a1}-pK\_{a1}+2pK\_{a1}-log2=-log2=- 0,301$$

***pH = pKa2* (*[H+] = Ka2*)**

$logα\_{A^{2-}}=- pK\_{a2}-log\left[K\_{a2}\right]^{2}$ $=- pK\_{a2}+ pK\_{a2}-log2=-log2=- 0,301$

$$logα\_{HA^{-}}=- pK\_{a2}-log\left[H^{+}\right]^{2}=- pK\_{a2}-log2-logK\_{a2}=- pK\_{a2}-log2+pK\_{a2}=-log2=- 0,301$$

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ***pH << pKa1*** | ***pKa1 << pH << pKa2*** | ***pH >> pKa2*** | ***pH = pKa1*** | ***pH = pKa2*** |
| $$log α\_{H\_{2}A}$$ | $$0$$ | $$pK\_{a1}-pH$$ | $$pK\_{a1}+pK\_{a2}-2pH$$ | $$- 0,301$$ |  |
| $$log α\_{HA^{-}}$$ | $$pH-pK\_{a1}$$ | $$0$$ | $$pK\_{a2}-pH$$ | $$- 0,301$$ | $$- 0,301$$ |
| $$logα\_{A^{2-}}$$ | $$2 pH-pK\_{a1}-pK\_{a2}$$ | $$pH-pK\_{a2}$$ | $$0$$ |  | $$- 0,301$$ |

**pKa1 = 7; pKa2 = 11, C0 = 1**

pH = pKa1

0.301

↓

← pH – pKa2

pKa1 – pH →

← 0 →

…….← 0 →………

pKa1 + pKa2 – 2 pH

↓

← pKa2 - pH

.← 0

↑

pKa1 << pH << pKa2

2 pH – pKa1 –pKa2 →

pH >> pKa2

pH = pKa2

0.301

↓

pH << pKa1

pH – pKa1 →

A-2

HA-

* Esempi:
* **Acido debole diprotico, Base debole diprotica; Anfolita** (H2CO3 ;Ka1 = 4.5 . 10 -7 e Ka2 = 4.4 . 10-11 )
* Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di H2CO3,

H2CO3 ⇆ H+ + HCO3-

HCO3- ⇆ H+ + CO32-

H2O ⇆ H+ + OH-

5 specie, H2CO3, HCO3-, CO32-, H+ e OH -→5 equazioni

1. [H3O+] . [OH–] = K*w* autoprotolisi
2. $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HA^{-}\right]}{\left[H\_{2}A\right]}$ *I costante acidità*
3. $K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{2-}\right]}{\left[HA^{-}\right]}$ *II costante acidità*
4. C0 = [H2A] + [HA-] + [A2-] *bilancio di materia*
5. [H3O+] = [OH-] + [HA-] + 2[A2-] *bilancio di carica = bilancio protonico*

I approssimazione: [OH-] << [HCO3-] e [CO32-] << [HCO3-] → [H+] = [HCO3-]

II approssimazione: [H2CO3] >> [HCO3-] >> [CO32-] → C0 = [H2CO3]

sostituzione in 1. ( $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HA^{-}\right]}{\left[H\_{2}A\right]}$)

dalla I approssimazione: $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[H\_{2}CO\_{3}\right]}=\frac{\left[H^{+}\right]^{2}}{\left[H\_{2}CO\_{3}\right]}$

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

$\left[H^{+}\right]^{2}=K\_{a}∙C\_{0}$; $\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{a}∙C\_{0}}=\sqrt{4.5 10^{-7}∙10^{-1}}$=$ \sqrt{4.5 10^{-8}} $= 2.12 10-4; pH = 3.67

* Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di Na2CO3

Na2CO3 → 2 Na+ + CO32-

CO32- + H2O ⇆ HCO3- + OH-

HCO3- + H+ ⇆ H2CO3

H2O ⇆ H+ + OH-

6 specie, Na+, H2CO3, HCO3-, CO32-, H+ e OH-, → 6 equazioni

1. $\frac{K\_{w}}{K\_{a2}}=K\_{b1}=\frac{\left[HCO\_{3}^{-}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[CO\_{3}^{2-}\right]}$
2. $K\_{a1}=\frac{\left[HCO\_{3}^{-}\right]\left[H^{\mp }\right]}{\left[H\_{2}CO\_{3}\right]}$
3. [H3O+] . [OH–] = K*w* *autoprotolisi*
4. [H+] + [Na+] = [OH–]+ [HCO3-] + 2 [CO32-] *bilancio di carica*
5. C0 = ½[Na+] = [H2CO3] + [HCO3-] + [CO32-] *bilancio di materia*
6. [H3O+] + [HCO3-] + 2[H2CO3] = [OH-] *bilancio protonico*

I approssimazione: [HCO3-] >> [H+] e [HCO3-] >> [H2CO3] → [OH-]= [HCO3-]

II approssimazione: [HCO3-] << [CO32-] → C0 = [CO32-]

sostituzione in 1. ($\frac{K\_{w}}{K\_{a2}}=K\_{b1}=\frac{\left[HCO\_{3}^{-}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[CO\_{3}^{2-}\right]})$

dalla I approssimazione: $K\_{b1}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[CO\_{3}^{2-}\right]}=\frac{\left[OH^{-}\right]^{2}}{\left[CO\_{3}^{2-}\right]}$

e con la II approssimazione: $K\_{b1}=\frac{\left[OH^{-}\right]^{2}}{C\_{0}}$; $\frac{K\_{w}}{K\_{a2}}=K\_{b1}= \frac{10^{-14}}{4.4∙10^{-11}}=2.272∙10^{-4}$

$\left[OH^{-}\right]^{2}=K\_{b1}∙C\_{0}$; $\left[OH^{-}\right]=\sqrt{K\_{b1}∙C\_{0}}=\sqrt{2.272∙10^{-4}∙10^{-1}} $=$ $ 4.6 . 10-3, pOH = 2.33; pH = 11.67

* Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di NaHCO3

NaHCO3 → Na+ + HCO3-

HCO3- + H2O ⇆ H2CO3 + OH-

HCO3- + H2O⇆ CO32- +H3O+

H2O ⇆ H+ + OH-

6 specie, Na+, H2CO3, HCO3-, CO32-, H+ e OH-, → 6 equazioni

1. $\frac{K\_{w}}{K\_{a1}}=K\_{b2}=\frac{\left[H\_{2}CO\_{3}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[HCO\_{3}^{-}\right]}=\frac{10^{-14}}{4.5∙10^{-7}}$
2. $K\_{a2}=\frac{\left[CO\_{3}^{2-}\right]\left[H^{\mp }\right]}{\left[HCO\_{3}^{-}\right]}$
3. [H3O+] . [OH–] = K*w* *autoprotolisi*
4. [H+] + [Na+] = [OH–]+ [HCO3-] + 2 [CO32-] *bilancio di carica*
5. C0 = [Na+] = [H2CO3] + [HCO3-] + [CO32-] *bilancio di materia*
6. [H+] + [H2CO3] = [OH-] + [CO32-] *bilancio protonico*

la specie predominante nell’intervallo 7 – 11 di pH è certamente HCO3-, in questa zona vale:

I approssimazione: [H2CO3] >> [H+] e [CO32-] >> [OH-] → [H2CO3]= [CO32-]

II approssimazione: [HCO3-] >> [CO32-] e [HCO3-] >> [H2CO3] → C0 = [HCO3-]

dalla $K\_{a2}=\frac{\left[CO\_{3}^{2-}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[HCO\_{3}^{-}\right]}$ si ricava [CO32-] → $\left[CO\_{3}^{2-}\right]=\frac{K\_{a2}\left[HCO\_{3}^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]}$

dal bilancio protonico → $\left[CO\_{3}^{2-}\right]=\left[H\_{2}CO\_{3}\right]=\frac{K\_{a2}\left[HCO\_{3}^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]}$

quindi → $\frac{\left[H\_{2}CO\_{3}\right]}{\left[HCO\_{3}^{-}\right]}=\frac{K\_{a2}}{\left[H^{+}\right]}$ \*

dalla $\frac{K\_{w}}{K\_{a1}}$ si ricava il rapporto $\frac{\left[H\_{2}CO\_{3}\right]}{\left[HCO\_{3}^{-}\right]}$ → $\frac{\left[H\_{2}CO\_{3}\right]}{\left[HCO\_{3}^{-}\right]}=\frac{K\_{w}}{K\_{a1}}∙\frac{1}{\left[OH^{-}\right]}$

ma si risolve con [H+] quale incognita, quindi → $\frac{\left[H\_{2}CO\_{3}\right]}{\left[HCO\_{3}^{-}\right]}=\frac{K\_{w}}{K\_{a1}}∙\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{w}}$

si sostituisce in \* → $\frac{K\_{a2}}{\left[H^{+}\right]}=\frac{K\_{w}}{K\_{a1}}∙\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{w}}$,

$\left[H^{+}\right]^{2}=K\_{a1}K\_{a2};$ $\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{a1}K\_{a2}}=\sqrt{4.5∙10^{-7}∙4.4∙10^{-11}}$ = 4.45 . 10-9 ; pH = 8.35

Se nell’intervallo considerato di pH il log C0 dell’anfolita HA- si abbassa avvicinandosi alle rette [H+] e [OH-] è necessario risolvere esattamente a partire dal bilancio protonico non approssimato →

 [H+] + [H2A] = [OH-] + [A2-]

 dalla dalla $K\_{a2}$

 $\frac{K\_{w}}{K\_{a1}}$

$$\left[H^{+}\right]+\frac{K\_{w}}{K\_{a1}}∙\frac{\left[HA^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{K\_{w}}=\frac{K\_{w}}{\left[H^{+}\right]}+\frac{K\_{a2}\left[HA^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]}$$

moltiplico per $\left[H^{+}\right]$

$$\left[H^{+}\right]^{2}∙\left(1 +\frac{\left[HA^{-}\right]}{K\_{a1}}\right)=K\_{w}+K\_{a2}\left[HA^{-}\right]$$

$$\left[H^{+}\right]=\sqrt{\frac{K\_{w}+K\_{a2}\left[HA^{-}\right]}{1 +\frac{\left[HA^{-}\right]}{K\_{a1}}}}$$

ma dal bilancio di materia, II approssimazione → C0 = [HA-], quindi

$$\left[H^{+}\right]=\sqrt{\frac{K\_{a1}∙K\_{w}+K\_{a1}K\_{a2}C\_{0}}{K\_{a1}+C\_{0}}}$$

oppure risolvere graficamente tracciando le rette:

log ([H+] + [H2A] e log ([OH-] + [A-2] e determinare il punto in cui si incrociano.

**Soluzione contenente una specie acido- base triprotica**

La *Ka* dissociazione dei vari acidi vengono numerate a partire da quella dell’acido più protonato (*Ka1 > Ka2 >……. KaN*).

H3A + H2O ⇌ H3O+ + H2A *Ka1*

H2A + H2O ⇌ H3O+ + HA *Ka2*

HA + H2O ⇌ H3O+ + A *Ka3*

La *Kb* dissociazione delle varie basi vengono numerate a partire da quella della base più deprotonata (*Kb1 > Kb2 >……. KbN*).

A + H2O ⇌ OH - + HA *Kb1*

HA + H2O ⇌ OH - + H2A *Kb2*

H2A + H2O ⇌ OH - + H3A *Kb3*

La relazione tra le costanti è la seguente:

*Ka 1. Kb3 = Ka2 . Kb2 = Ka3. Kb1 = Kw*

**Trattamento Algebrico**:

Si fanno considerazioni simili per le specie diprotiche in soluzione.

**Diagrammi logaritmici**

Si considera la ionizzazione di ciascun protone come equilibrio parziale:

H3A ⮀ H+ + H2A-

1. $K\_{1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[H\_{2}A^{-}\right]}{\left[H\_{3}A\right]}; \left[H\_{2}A^{-}\right]=\frac{K\_{1}∙\left[H\_{3}A\right]}{\left[H^{+}\right]}$

H2A- ⮀ H+ + HA2-

1. $K\_{2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HA^{-2}\right]}{\left[H\_{2}A^{-}\right]}; \left[HA^{-2}\right]=\frac{K\_{2}∙\left[H\_{2}A^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]}$

HA2- ⮀ H+ + A3-

1. $K\_{3}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-3}\right]}{\left[HA^{2-}\right]}; \left[A^{-3}\right]=\frac{K\_{3}∙\left[HA^{-2}\right]}{\left[H^{+}\right]}$

H2O ⮀ H+ + OH-

1. $K\_{w}=\left[H^{+}\right]\left[OH^{-}\right]; autoprotolisi $
2. $\left[H^{+}\right]=\left[OH^{-}\right]+\left[H\_{2}A^{-}\right]+2\left[HA^{-2}\right]+3\left[A^{-3}\right] bilancio di carica$
3. $C=\left[H\_{3}A\right]+\left[H\_{2}A^{-}\right]+\left[HA^{-2}\right]+\left[A^{-3}\right] bilancio di materia$

*La ionizzazione può esser considerata a stadi se le costanti, K1, K2, K3, sono sufficientemente diverse (almeno 1000 volte)*

si definiscono le frazioni molari (**α**):

$$α\_{0}=\frac{\left[H\_{3}A\right]}{C\_{0}}; α\_{1}=\frac{\left[H\_{2}A^{-}\right]}{C\_{0}}; α\_{2}=\frac{\left[HA^{-2}\right]}{C\_{0}}; α\_{3}=\frac{\left[A^{-3}\right]}{C\_{0}} $$

$$C\_{0}=\left[H\_{3}A\right]+\left[H\_{2}A^{-}\right]+\left[HA^{-2}\right]+\left[A^{-3}\right]$$

$$α\_{0}=\frac{\left[H\_{3}A\right]}{\left[H\_{3}A\right]+\frac{K\_{1}\left[H\_{3}A\right]}{\left[H^{+}\right]}+\frac{K\_{1}∙K\_{2}\left[H\_{3}A\right]}{\left[H^{+}\right]^{2}}+\frac{K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\left[H\_{3}A\right]}{\left[H^{+}\right]^{3}}}=\frac{\left[H^{+}\right]^{3}}{\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}}$$

$$logα\_{0}=log\left[H^{+}\right]^{3}-log\left(\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\right)=-3pH- log$$

 $\left(\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\right)$

$$α\_{1}=\frac{\left[H\_{2}A^{-}\right]}{\left[H\_{2}A^{-}\right]+\frac{\left[H^{+}\right]\left[H\_{2}A^{-}\right]}{K\_{1}}+\frac{K\_{2}\left[H\_{2}A^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]}+\frac{K\_{2}∙K\_{3}\left[H\_{2}A^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]^{2}}}=\frac{K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}}{\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}}$$

$$logα\_{1}=logK\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}-log\left(\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\right)=-2pH-pK\_{1}-log$$

 $\left(\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\right)$

$$α\_{2}=\frac{K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]}{\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}}$$

$$logα\_{2}=logK\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]-log\left(\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\right)=-pH-pK\_{1}-pK\_{2}-log$$

$$ \left(\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\right)$$

$$α\_{3}=\frac{K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}}{\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}}$$

$$logα\_{3}=logK\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}-log\left(\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\right)=- pK\_{1}-pK\_{2}-pK\_{3}-log$$

$$ \left(\left[H^{+}\right]^{3}+K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]+K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\right)$$

* ***pH << pK1; [H+] >> K1***

$$logα\_{0}=-3pH-log\left[H^{+}\right]^{3}=-3pH+3pH=0$$

$$logα\_{1}=-2pH-pK\_{1}+3pH=pH-pK\_{1}$$

$$logα\_{2}=-pH-pK\_{1}-pK\_{2}+3pH=2pH-pK\_{1}-pK\_{2}$$

$$logα\_{3}= -pK\_{1}-pK\_{2}-pK\_{3}+3pH=3pH-pK\_{1}-pK\_{2}-pK\_{3}$$

* ***pK1 << pH << pK2; K1 >> [H+] >> K2***

$$logα\_{0}=-3pH-log\left(K\_{1}\left[H^{+}\right]^{2}\right)=-3pH+pK\_{1}+2pH=pK\_{1}-pH$$

$$logα\_{1}=-2pH-pK\_{1}+pK\_{1}+2pH=0$$

$$logα\_{2}=-pH-pK\_{1}-pK\_{2}+pK\_{1}+2pH=pH-pK\_{2}$$

$$logα\_{3}= -pK\_{1}-pK\_{2}-pK\_{3}+pK\_{1}+2pH=2pH-pK\_{2}-pK\_{3}$$

* ***pK2 << pH << pK3; K2 >> [H+] >> K3***

$$logα\_{0}=-3pH-log\left(K\_{1}∙K\_{2}\left[H^{+}\right]\right)=-3pH+pK\_{1}+pK\_{2}+pH=-2pH+pK\_{1}+pK\_{2}$$

$$logα\_{1}=-2pH-pK\_{1}+pK\_{1}+pK\_{2}+pH=-pH+ pK\_{2}$$

$$logα\_{2}=-pH-pK\_{1}-pK\_{2}+pK\_{1}+pK\_{2}+pH=0$$

$$logα\_{3}= -pK\_{1}-pK\_{2}-pK\_{3}+pK\_{1}+pK\_{2}+pH=pH-pK\_{3}$$

* ***pH >> pK3; [H+] << K3***

$$logα\_{0}=-3pH-log\left(K\_{1}∙K\_{2}∙K\_{3}\right)=-3pH+pK\_{1}+pK\_{2}+pK\_{3}$$

$$logα\_{1}=-2pH-pK\_{1}+pK\_{1}+pK\_{2}+pK\_{3}=-2pH+ pK\_{2}+pK\_{3}$$

$$logα\_{2}=-pH-pK\_{1}-pK\_{2}+pK\_{1}+pK\_{2}+pK\_{3}=-pH+pK\_{3}$$

$$logα\_{3}= -pK\_{1}-pK\_{2}-pK\_{3}+pK\_{1}+pK\_{2}+pK\_{3}=0$$

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ***pH << pK1******[H+] >> K1*** | ***pK1 << pH << pK2******K1 >> [H+] >> K2*** | ***pK2 << pH << pK3******K2 >> [H+] >> K3*** | ***pH > pK3******[H+] << K3*** |
| $$logα\_{0}$$ | 0 | $$pK\_{1}-pH$$ | $-2pH+pK\_{1}+pK\_{2}$  | $$-3pH+pK\_{1}+pK\_{2}+pK\_{3}$$ |
| $$logα\_{1}$$ | $$pH-pK\_{1}$$ | 0 | $$-pH+ pK\_{2}$$ | $$-2pH+ pK\_{2}+pK\_{3}$$ |
| $$logα\_{2}$$ | $$2pH-pK\_{1}-pK\_{2}$$ | $$pH-pK\_{2}$$ | 0 | $$-pH+pK\_{3}$$ |
| $$logα\_{3}$$ | $3pH-pK\_{1}-pK\_{2}-pK\_{3}$  | $$2pH-pK\_{2}-pK\_{3}$$ | $$pH-pK\_{3}$$ | 0 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | ***pH = pK1*** | ***pH = pK2*** | ***pH = pK3*** |
| $$logα\_{0}$$ | -0,301 |  |  |
| $$logα\_{1}$$ | -0,301 | -0,301 |  |
| $$logα\_{2}$$ |  | -0,301 | -0,301 |
| $$logα\_{3}$$ |  |  | -0,301 |

diagramma: *pKa1 =* 4*; pKa2 =* 8*; pKa3 =* 12

$α\_{0}$

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **ascisse (pH)** |  | **ordinate (log)** |  |
| 1- 3 | 0 | 0 |
| 4 | - 0.301 | pH = pK1 |
| 5 | - 5 + 4 = - 1 | - pH + pK1 |
| 6 | - 6 + 4 = - 2 |
| 7 | - 7 + 4 = - 3 |
| 9 | - 18 + 4 + 8 = - 6  | - 2 pH + pK1 + pK2 |
| 10 | - 20 + 4 + 8 = - 8 |
| 11 | - 22 + 4 + 8 = - 10 |
| 13 | - 39 + 4 + 8 + 12 = - 15  | - 3 pH + pK1+ pK2 + pK3 |

$α\_{1}$

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **ascisse (pH)** |  | **ordinate (log)** |  |
| 1 | 1 – 4 = - 3 | pH - pK1 |
| 2 | 2 – 4 = - 2 |
| 3 | 3 – 4 = - 1 |
| 4 | - 0.301 | pH = pK1 |
| 5 - 6 - 7 | 0 | 0 |
| 8 | - 0.301 | pH = pK2 |
| 9 | - 9 + 8 = - 1 | - pH + pK2 |
| 10 | - 10 + 8 = - 2  |
| 11 | - 11 + 8 = - 3 |
| 13 | - 26 + 8 + 12 = - 6 | - 2 pH + pK2 + pK3 |
| 14 | - 28 + 8 + 12 = - 8  |

$α\_{2}$

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **ascisse (pH)** |  | **ordinate (log)** |  |
| 1 | 2 - 4 - 8 = - 10 | 2 pH - pK1 - pK2 |
| 2 | 4 - 4 - 8 = - 8 |
| 3 | 6 - 4 - 8 = - 6 |
| 4 | - 0.301 | pH = pK1 |
| 5 | 5 - 8 = - 3 | pH – pK2 |
| 6 | 6 - 8 = - 2 |
| 7 | 7 - 8 = - 1 |
| 8 | - 0.301 | pH = pK2 |
| 9 – 10 - 11 | 0 | 0 |
| 13 | - 13 + 12 = - 1 | - pH + pK2 |
| 14 | - 14 + 12 = - 2  |

$α\_{3}$

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **ascisse (pH)** |  | **ordinate (log)** |  |
| 1 | 3 - 4 – 8 – 12 = - 21 | 3 pH - pK1 - pK2- pK3 |
| 2 | 6 - 4 – 8 – 12 = - 18 |
| 3 | 9 - 4 – 8 – 12 = - 15 |
| 5 | 10 – 8 – 12 = - 10 | 2 pH - pK2- pK3 |
| 6 | 12 – 8 – 12 = - 8 |
| 7 | 14 – 8 – 12 = - 6 |
| 9 | 9 – 12 = - 3 | pH - pK3 |
| 11 | 11 – 12 = - 1 |
| 12 | - 0.301 | pH = pK3 |
| 13 – 14  | 0  | 0 |

**3pH -- pKa3**

**2pH - pKa2 -- pKa3**

**3pH - pKa1 - pKa2 -- pKa3**

**pKa2 - pH**

**pKa1 - pH**

**pH – pKa2**

**2pH - pKa1 - pKa2**

**pKa2 + pKa3 -2pH**

pKa2 - pH

pH - pKa1

**pKa1 + pKa2 -2pH**

**0**

**0**

**0**

**0**

**pKa3 = pH**

**- 0.301**

**↓**

**pK*a2 =* pH**

***-* 0.301**

**↓**

**pKa1 = pH**

**- 0.301**

**↓**

$α\_{0}$ **= H3A;** $α\_{1}$ **= H2A-;** $α\_{2}$ **= HA2-;** $α\_{3}$ **= A3-**

se $α\_{0} =α\_{2}$

[H3A] = [HA-2]; $\left[H^{+}\right]=\frac{K\_{1}\left[H\_{2}A^{-}\right]}{\left[HA^{-2}\right]}\left[H^{+}\right]=\frac{K\_{1}K\_{2}}{\left[H^{+}\right]}$;→ $\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{1}K\_{2}}$

se $α\_{1}=α\_{3}$

[H2A-] = [A3-]; → $\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{2}K\_{3}}$

* Esempio

**Acido debole triprotico, Base debole triprotica; 2 Anfoliti (**H3PO4, K1=1.1 10-*2;* K2=7.7 10-8*;* K3= 4.8 10-13)

H3PO4

PO43-

H2PO4-

HPO4-2

* Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di H3PO4,

**H3PO4 ⇆ H+ + H2PO4-**

H2PO4- ⇌ H+ + HPO4-2

HPO4-2⇆ H+ + PO43-

H2O ⇆ H+ + OH-

6 specie, H3PO4, H2PO4-, HPO4-2, PO43-, H+ e OH-, → 6 equazioni

$K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]}{\left[H\_{3}PO\_{4}\right]}$ *I costante acidità*

$K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HPO\_{4}^{2-}\right]}{\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]} $ *II costante acidità*

$K\_{a3}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[PO\_{4}^{3-}\right]}{\left[HPO\_{4}^{2-}\right]} $ *III costante acidità*

[H3O+] . [OH–] = K*w* *autoprotolisi*

C0 *=* [H3PO4] + [H2PO4-] + [HPO4-2] + [PO43-] *bilancio di materia*

[H+] =[OH-] + [H2PO4-] + 2[HPO4-2] + 3[PO43-]*bilancio di carica = bilancio protonico*

Ka1=1.1 10-2 ( pKa1 = 1.96); K**a**2=7.7 10-8( pKa2 = 7.12);K**a**3= 4.8 10-13( pKa3 = 12.32)

I approssimazione: [H2PO4-] >> [HPO4-2], [H2PO4-] >> [PO43-] e [H2PO4-] >>[OH-] → [H+] = [H2PO4-]

II approssimazione: [H3PO4] ≈ [H2PO4-], [H3PO4] >> [HPO4-2] e [H3PO4] >> [PO43-] → C0 = [H3PO4] + [H2PO4-],

quindi [H3PO4] = C0 - [H+]

sostituzione in 1. ($K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]}{\left[H\_{3}PO\_{4}\right]}$)

dalla I approssimazione: $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[H\_{3}PO\_{4}\right]}=\frac{\left[H^{+}\right]^{2}}{\left[H\_{3}PO\_{4}\right]}$

e con la II approssimazione: $K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]^{2}}{C\_{0}-\left[H^{+}\right]}$;

$$\left[H^{+}\right]^{2}+ K\_{a1}\left[H^{+}\right]-K\_{a1}C=0$$

$\left[H^{+}\right]=\frac{-K\_{a1}+\sqrt{K\_{a1}^{2}+4K\_{a1}C}}{2}=\frac{-1.1∙10^{-2}+\sqrt{\left(1.1∙10^{-2}\right)^{2}+4∙1.1∙10^{-2}∙10^{-1}}}{2}=2.81∙10^{-2} ; $pH = 1.55

* Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di Na3PO4

**Na3PO4 → 3 Na+ + PO43-**

PO43- + H2O ⇌ HPO4-2 + OH-

HPO4-2 + H+ ⇌ H2PO4- ; HPO4-2 + H2O ⇌ H2PO4- + OH-

H2PO4- + H+ ⇌ H3PO4

H2O ⇆ H+ + OH-

7 specie, Na+, H3PO4, H2PO4-, HPO4-2, PO43-, H+ e OH-, →7 equazioni

$\frac{K\_{w}}{K\_{a3}}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[HPO\_{4}^{2-}\right]}{\left[PO\_{4}^{3-}\right]}=\frac{10^{-14}}{4.8 10^{-13}}=2.08∙10^{-2}$*costante d’idrolisi*

$K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HPO\_{4}^{2-}\right]}{\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]} $ *II costante acidità*

$K\_{a1}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]}{\left[H\_{3}PO\_{4}\right]} $ *I costante acidità*

[H3O+] . [OH–] = K*w* *autoprotolisi*

C0 *=*1/3 [Na+] =[H3PO4] + [H2PO4-] + [HPO4-2] + [PO43-] *bilancio di materia*

[Na+] + [H+] =[OH-] + [H2PO4-] + 2[HPO4-2] + 3[PO43-] *bilancio di carica*

[OH-] = [H+] + [HPO4-2] +2[H2PO4-] + 3[H3PO4] *bilancio protonico*

I approssimazione: [HPO4-2] >> [H2PO4-], [HPO4-2] >> [H+] e [HPO4-2] >> [H3PO4] → [OH-] = [HPO4-2]

II approssimazione: [PO43-] ≈ [HPO4-2], [PO43-] >> [H2PO4-] e [PO43-] >> [H3PO4] → C0 = [HPO4-2] + [PO43-]

quindi [PO43-] = C0 - [OH-]

sostituzione in $\frac{K\_{w}}{K\_{a3}}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[HPO\_{4}^{2-}\right]}{\left[PO\_{4}^{3-}\right]}=\frac{10^{-14}}{4.8 10^{-13}}=2.08∙10^{-2}$

$$\frac{K\_{w}}{K\_{a3}}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[HPO\_{4}^{2-}\right]}{C\_{0}-\left[OH^{-}\right]}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[OH^{-}\right]}{C\_{0}-\left[OH^{-}\right]}$$

$\frac{K\_{w}}{K\_{a3}}=K\_{i}=\frac{\left[OH^{-}\right]^{2}}{C\_{0}-\left[OH^{-}\right]}$; $\left[OH^{-}\right]^{2}+ K\_{i}\left[OH^{-}\right]-K\_{i}C=0$

$$\left[OH^{-}\right]=\frac{-K\_{i}+\sqrt{K\_{i}^{2}+4K\_{i}C}}{2}=\frac{-2.08∙10^{-2}+\sqrt{4.33∙10^{-4}+8.32∙10^{-3}}}{2}=3.6∙10^{-2} ;$$

$ $pOH = 1.44; pH = 12.56

* Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di Na2HPO4

**Na2HPO4 → 2 Na+ + HPO42-**

HPO42- + H2O$ ⇆ $ H2PO4- + OH-

1. $\frac{K\_{w}}{K\_{a2}}=\frac{\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[HPO\_{4}^{-}\right]}=\frac{10^{-14}}{7,5∙10^{-8}}=1,3∙10^{-7}$

HPO42-$ ⇆ $H+ + PO43-

1. $K\_{a3}= \frac{\left[H^{+}\right]\left[PO\_{4}^{-3}\right]}{\left[HPO\_{4}^{-2}\right]}=4,8 ∙ 10^{-13}$

H2PO4- + H+ $ ⇆ $ H3PO4

1. $K\_{a1}= \frac{\left[H^{+}\right]\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]}{\left[H\_{3}PO\_{4}\right]}=1,1 ∙ 10^{-2}$
2. [H3O+] . [OH–] = K*w* *autoprotolisi*
3. C0 *=*1/2 [Na+] =[H3PO4] + [H2PO4-] + [HPO4-2] + [PO43-] *bilancio di materia*
4. [Na+] + [H+] =[OH-] + [H2PO4-] + 2[HPO4-2] + 3[PO43-] *bilancio di carica*
5. [OH-] + [PO43-] = [H+] + [H2PO4-] + 2[H3PO4] *bilancio protonico*

la specie predominante nell’intervallo 8 – 12 di pH è certamente HPO4-2, in questa zona vale:

I approssimazione: [OH-] ≈ [PO43-], [H2PO4-] >> [H+] e [H2PO4-] >> [H3PO4] → [OH-] + [PO43-] = [H2PO4-]

II approssimazione: bilancio di materia: [HPO4-2] >> [H2PO4-] ,[HPO4-2] >> [PO43-] e [HPO4-2] >> [H3PO4] → [HPO4-2] = C0

quindi, dalla $K\_{a3} \rightarrow \left[PO\_{4}^{-3}\right]=\frac{K\_{3} \left[HPO\_{4}^{-2}\right]}{\left[H^{+}\right]}=\frac{K\_{3}C\_{0}\left[OH^{-}\right] }{K\_{w}}$

sostituzione nel bilancio protonico

$\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]=\left[OH^{-}\right]+\frac{K\_{3}C\_{0}\left[OH^{-}\right] }{K\_{w}}= \left[OH^{-}\right]\left(1+\frac{K\_{3}C\_{0}}{K\_{w}}\right)$ = $\left[OH^{-}\right] \left(1+ \frac{4,8∙10^{-13}∙10^{-1}}{10^{-14}}\right)=5,8 \left[OH^{-}\right]$

sostituzione in 1. $\frac{K\_{w}}{K\_{2}}=\frac{\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[HPO\_{4}^{-}\right]}= \frac{5,8\left[OH^{-}\right]\left[OH^{-}\right] }{C\_{0}}$

$$\left[OH^{-}\right]= \sqrt[2]{\frac{K\_{w}}{K\_{2}}\frac{C\_{0}}{5,8}}= \sqrt[2]{\frac{1,3∙10^{-7}∙10^{-1}}{5,8}}=4,7∙10^{-5}$$

pOH = 4,32; pH= 14 – pOH = 9,67

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

$\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{a2}∙K\_{a3}}=1.90∙10^{-10}$; pH = 9.72

* Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di NaH2PO4

**NaH2PO4 → Na+ + H2PO4-**

H2PO4- + H2O$ ⇆ $ H3PO4 + OH-

$\frac{K\_{w}}{K\_{a1}}=\frac{\left[H\_{3}PO\_{4}\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]}$ *costante d’idrolisi*

H2PO4- + H2O $ ⇆ $ HPO42-+ H3O+

$K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HPO\_{4}^{2-}\right]}{\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]} $ *II costante acidità*

HPO42-$ ⇆ $H+ + PO43-

$K\_{a3}= \frac{\left[H^{+}\right]\left[PO\_{4}^{-3}\right]}{\left[HPO\_{4}^{-2}\right]}$ *III costante acidità*

[H3O+] . [OH–] = K*w* *autoprotolisi*

C0 *=* [Na+] =[H3PO4] + [H2PO4-] + [HPO4-2] + [PO43-] *bilancio di materia*

[Na+] + [H+] =[OH-] + [H2PO4-] + 2[HPO4-2] + 3[PO43-]*bilancio di carica*

 [H+] + [H3PO4] = [OH-] + [HPO4-2] + 2[PO43-] *bilancio protonico*

la specie predominante nell’intervallo 8 – 12 di pH è certamente HPO4-2, in questa zona vale:

I approssimazione: bilancio protonico: [H+] ≈ [H3PO4], [HPO4-2] >> [OH-] e [HPO4-2] >> [PO43-] → [H+] + [H3PO4] = [HPO4-2]

II approssimazione: bilancio di materia:[H2PO4-] >> [H3PO4], [ H2PO4-] >> [HPO4-2] e [H2PO4-] >> [PO43-] → [H2PO4-] = C0

quindi, dalla $K\_{idrolisi} \rightarrow \left[H\_{3}PO\_{4}\right]=\frac{K\_{w} \left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]}{K\_{a1}\left[OH^{-}\right]}$

sostituzione nel bilancio protonico

$$\left[H^{+}\right]+\frac{K\_{w} \left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]}{K\_{a1}\left[OH^{-}\right]}=\left[HPO\_{4}^{2-}\right]$$

dalla $K\_{a2}=\frac{\left[H^{+}\right]\left[HPO\_{4}^{2-}\right]}{\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]} $ si ricava $\left[HPO\_{4}^{-}\right]$

$$\left[HPO\_{4}^{-}\right]=\frac{K\_{a2}\left[H\_{2}PO\_{4}^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]}$$

sostituzione nel bilancio protonico, sapendo che [H2PO4-] = C0

$$\left[H^{+}\right]+\frac{K\_{w} C\_{0}}{K\_{a1}\left[OH^{-}\right]}=\frac{K\_{a2}C\_{0}}{\left[H^{+}\right]}$$

$$\left[H^{+}\right]+\frac{K\_{w} C\_{0}}{K\_{a1}}∙\frac{\left[H^{+}\right]}{K\_{w}}=\frac{K\_{a2}C\_{0}}{\left[H^{+}\right]}$$

$\left[H^{+}\right]+\frac{C\_{0}}{K\_{a1}}∙\left[H^{+}\right]=\frac{K\_{a2}C\_{0}}{\left[H^{+}\right]}$

si moltiplica per $K\_{a1}∙\left[H^{+}\right]$ → $C\_{0}\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]^{2}-K\_{a1}K\_{a2}C\_{0}=0$

$$\left[H^{+}\right]^{2}\left(C\_{0}+K\_{a1}\right)=K\_{a1}K\_{a2}C\_{0}$$

$$\left[H^{+}\right]^{2}=\frac{K\_{a1}K\_{a2}C\_{0}}{C\_{0}+K\_{a1}}$$

$$\left[H^{+}\right]=\sqrt{\frac{K\_{a1}K\_{a2}C\_{0}}{C\_{0}+K\_{a1}}}=\sqrt{\frac{7.5∙10^{-8}∙1.1∙10^{-2}∙10^{-1}}{10^{-1}+1.1∙10^{-2}}}=2.73∙10^{-5}$$

pH = 4.56

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

$\left[H^{+}\right]=\sqrt{K\_{a1}∙K\_{a2}}=2.87∙10^{-5}$;

pH = 4.54