**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:

Le corrispondenti costanti di basicità sono:

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. *I costante acidità*
3. *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. *I costante acidità*
3. *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. → ;

* se l'acido è relativamente concentrato e p*K*a1 relativamente elevato si approssima [HA-] nel bilancio di materia: ; 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. *I costante basicità*
3. *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*

* se la base è relativamente concentrata e p*K*b1 relativamente elevato si approssima [HA-] nel bilancio di materia;  *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+

**HA-**+ H2O ⮀ H2A + OH-

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. *I costante acidità*
2. *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*; *;*

**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. *I costante acidità*

-H+

HA- ⮀ A-

+H+

1. *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:

approssimazioni:

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

*=*

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

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

*=*

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

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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ***pH << pKa1*** | ***pKa1 << pH << pKa2*** | ***pH >> pKa2*** | ***pH = pKa1*** | ***pH = pKa2*** |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

**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. *I costante acidità*
3. *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. ( )

dalla I approssimazione:

e con la II approssimazione: ; quindi

; == 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. [H3O+] . [OH–] = K*w* *autoprotolisi*
2. [H+] + [Na+] = [OH–]+ [HCO3-] + 2 [CO32-] *bilancio di carica*
3. C0 = ½[Na+] = [H2CO3] + [HCO3-] + [CO32-] *bilancio di materia*
4. [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. (

dalla I approssimazione:

e con la II approssimazione: ;

; = 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. [H3O+] . [OH–] = K*w* *autoprotolisi*
2. [H+] + [Na+] = [OH–]+ [HCO3-] + 2 [CO32-] *bilancio di carica*
3. C0 = [Na+] = [H2CO3] + [HCO3-] + [CO32-] *bilancio di materia*
4. [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 si ricava [CO32-] →

dal bilancio protonico →

quindi → \*

dalla si ricava il rapporto →

ma si risolve con [H+] quale incognita, quindi →

si sostituisce in \* → ,

= 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

moltiplico per

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

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-

H2A- ⮀ H+ + HA2-

HA2- ⮀ H+ + A3-

H2O ⮀ H+ + OH-

*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**):

* ***pH << pK1; [H+] >> K1***
* ***pK1 << pH << pK2; K1 >> [H+] >> K2***
* ***pK2 << pH << pK3; K2 >> [H+] >> K3***
* ***pH >> pK3; [H+] << K3***

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ***pH << pK1***  ***[H+] >> K1*** | ***pK1 << pH << pK2***  ***K1 >> [H+] >> K2*** | ***pK2 << pH << pK3***  ***K2 >> [H+] >> K3*** | ***pH > pK3***  ***[H+] << K3*** |
|  | 0 |  |  |  |
|  |  | 0 |  |  |
|  |  |  | 0 |  |
|  |  |  |  | 0 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | ***pH = pK1*** | ***pH = pK2*** | ***pH = pK3*** |
|  | -0,301 |  |  |
|  | -0,301 | -0,301 |  |
|  |  | -0,301 | -0,301 |
|  |  |  | -0,301 |

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

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **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 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **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 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **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 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **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**

**↓**

**= H3A; = H2A-; = HA2-; = A3-**

se

[H3A] = [HA-2]; ;→

se

[H2A-] = [A3-]; →

* 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

*I costante acidità*

*II costante acidità*

*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. ()

dalla I approssimazione:

e con la II approssimazione: ;

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

*costante d’idrolisi*

*II costante acidità*

*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

;

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-

HPO42-H+ + PO43-

H2PO4- + H+ H3PO4

1. [H3O+] . [OH–] = K*w* *autoprotolisi*
2. C0 *=*1/2 [Na+] =[H3PO4] + [H2PO4-] + [HPO4-2] + [PO43-] *bilancio di materia*
3. [Na+] + [H+] =[OH-] + [H2PO4-] + 2[HPO4-2] + 3[PO43-] *bilancio di carica*
4. [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

sostituzione nel bilancio protonico

=

sostituzione in 1.

pOH = 4,32; pH= 14 – pOH = 9,67

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

; pH = 9.72

* Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di NaH2PO4

**NaH2PO4 → Na+ + H2PO4-**

H2PO4- + H2O H3PO4 + OH-

*costante d’idrolisi*

H2PO4- + H2O HPO42-+ H3O+

*II costante acidità*

HPO42-H+ + PO43-

*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

sostituzione nel bilancio protonico

dalla si ricava

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

si moltiplica per →

pH = 4.56

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

;

pH = 4.54