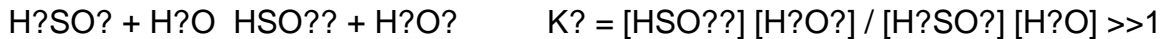


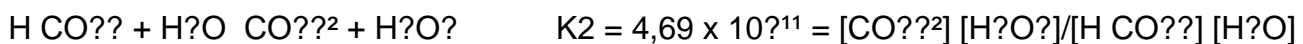
LEZIONE 3 PH ACIDI POLIPROTICI

PH DEGLI ACIDI POLIPROTICI

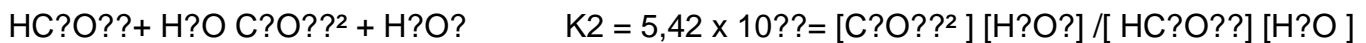
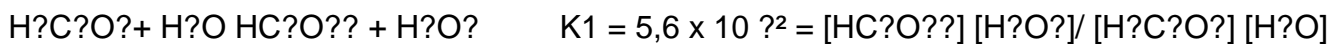
Si definiscono POLIPROTICI quegli acidi che possono cedere all'acqua più di un protone. Per esempio, l'acido solforico H_2SO_4 è un acido DIPROTICO perché può cedere 2 protoni all'acqua, infatti:



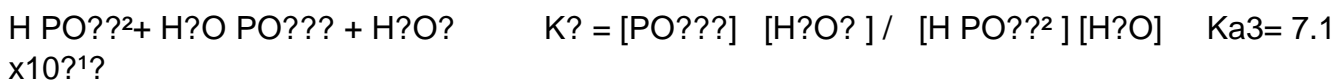
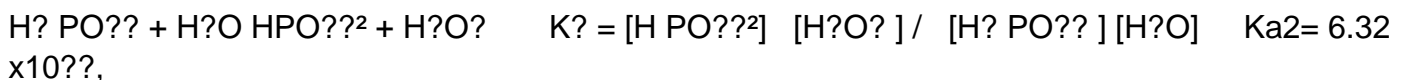
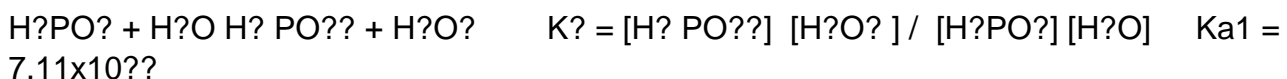
L'acido carbonico H_2CO_3 è un acido diprotico che si dissocia secondo le reazioni:



L'acido ossalico $H_2C_2O_4$ è un acido diprotico che si dissocia nel seguente modo:



L'acido fosforico H_3PO_4 è un ACIDO TRIPROTICO perché è in grado di cedere 3 protoni all'acqua:



Si può osservare che le costanti K diminuiscono all'aumentare del numero di protoni ceduti, ciò perché le specie che si formano dalla cessione sono cariche negativamente e tendono ad attrarre di più il protone che rimane.

Per calcolare il PH esatto di un acido diprotico genericamente indicato con H_2A che si dissocia in acqua



Occorre considerare tutte le specie chimiche presenti nella soluzione e ricordare che in essa le cariche elettriche sono bilanciate cioè le cariche negative devono essere uguali a quelle positive. Per esempio, se C_a è la concentrazione dell'acido H^+A allora la C_a dovrà essere la somma delle concentrazioni di tutte le specie in cui si presenta H^+A e cioè

$$C_a = [H^+A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

Pertanto se le cariche elettriche delle specie presenti devono essere bilanciate allora

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

nel bilancio delle cariche la $[A^{2-}]$ viene moltiplicata per 2 perché vi sono 2 cariche su A

(se per esempio fosse stato $[A^{3-}]$ allora avremmo dovuto scrivere $3[A^{3-}]$)

Ma sappiamo che $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$ quindi possiamo scrivere

$$C_a = [H^+A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad \text{d'altra parte} \quad [HA^-] = K_2 \frac{[H^+A]}{[H_3O^+]} \quad \text{ed} \quad [A^{2-}] = K_2 \frac{[HA^-]}{[H_3O^+]}$$

$$[A^{2-}] = K_2 \frac{K_2 [H^+A]}{[H_3O^+]^2}$$

Quindi sostituendo abbiamo

$$C_a = [H^+A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [H^+A] + K_2 \frac{[H^+A]}{[H_3O^+]} + K_2 \frac{K_2 [H^+A]}{[H_3O^+]^2} \quad \text{e mettendo in evidenza } [H^+A] \text{ si ottiene}$$

$$C_a = [H^+A] \left(1 + \frac{K_2}{[H_3O^+]} + \frac{K_2^2}{[H_3O^+]^2} \right)$$

La combinazione delle equazioni sopra descritte, porta ad una equazione di 4° grado molto complicata da risolvere per cui per il calcolo del PH di un acido poliprotico è necessario effettuare delle semplificazioni.

Se possiamo trascurare il contributo dell'acqua e se $K_1 \gg 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ allora $[H_3O^+] = C_a$ e pertanto

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$[HA^-] = [H_3O^+]$$

$$[H_2A] = C_a - [H_3O^+]$$

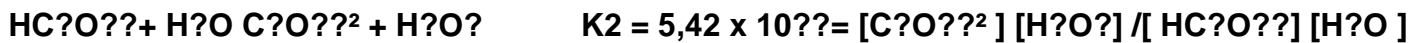
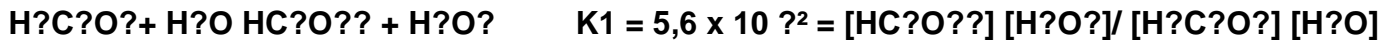
$$[A^{2-}] = K_2$$

Possiamo controllare se le nostre approssimazioni sono esatte applicando la formula

$$2[A^{2-}] + [OH^-]/[HA^-]$$

Esempio:

Calcolare il pH e la concentrazioni di tutte le specie presenti in una soluzione formata da acido ossalico 1.00×10^{-2} M.



Le specie presenti in soluzione sono : H_3O^+ , OH^- , $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ le equazioni da considerare sono:

$$[OH^-] = K_w / [H_3O^+]$$

$$K_1 = 5,6 \times 10^{-2} = \frac{[HC_2O_4^-][H_3O^+]}{[H_2C_2O_4][H_2O]}$$

$$K_2 = 5,42 \times 10^{-4} = \frac{[C_2O_4^{2-}][H_3O^+]}{[HC_2O_4^-][H_2O]}$$

Per il bilanciamento della carica si ha : $[H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}]$$

Ed applicando la prima delle semplificazioni cioè che OH^- può essere trascurato dal bilanciamento della carica $[H_3O^+] = [HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}]$

E quindi anche $2[C_2O_4^{2-}]$ può essere trascurato perciò

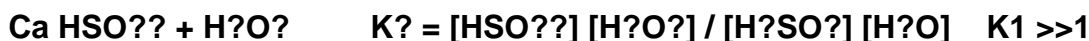
$$[H_3O^+] = [HC_2O_4^-]$$

E ricordando che $C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$ si ha

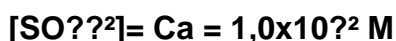
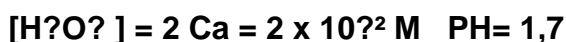
$$C_a = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-]$$

per cui si può trattare l'acido ossalico come se si trattasse di un acido monoprotico. In questo caso

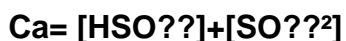
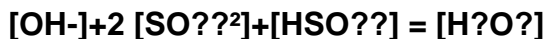
0,1 K1



Quando si considera l'acido solforico si suppone che entrambi gli equilibri siano totalmente spostati verso la formazione dei prodotti per cui in tal caso



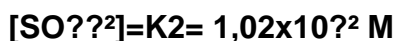
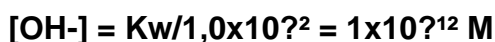
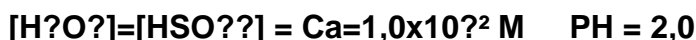
Un controllo sul calcolo della $[\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{K_2} = 1,96 \times 10^{-2} \text{ M}$ ci permette di dire che gli ioni $[\text{H}_3\text{O}^+]$ che si ottengono dalla prima dissociazione sono tali da inibire la seconda reazione quindi i valori di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e di $[\text{SO}_4^{2-}]$ non sono corretti. Nella soluzione sono presenti gli ioni $[\text{HSO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}][\text{OH}^-]$ in quanto la prima reazione di dissociazione è spostata tutta verso destra essendo $K_1 \gg 1$. Si deduce che



Applichiamo le approssimazioni :

$[\text{OH}^-]$ è trascurabile .

Supponiamo che la seconda reazione sia trascurabile per cui $[\text{SO}_4^{2-}]$ può essere trascurata



Il controllo fornisce $2 [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] / [\text{HSO}_4^-] = 2,04 \times 10^{-2} / 1,0 \times 10^{-2} = 2,04$

Concludiamo quindi che **NON SONO POSSIBILI LE SEMPLIFICAZIONI FATTE !**

COME FARE ?

Si trascuri solo l'[OH-]

$$[H^+] = 2 [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

Ca = $[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$ si ottiene così un'equazione di secondo grado:

$$[H^+]^2 + (K_2 - Ca) [H^+] - 2CaK_2 \text{ e risolvendo}$$

$$[H^+] = 1,42 \times 10^{-2} \text{ M} \quad \text{PH} = 1,8$$

$$[OH^-] = K_w / 1,42 \times 10^{-2} = 7,04 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = [H^+] - Ca = 1,42 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-2} = 4,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[HSO_4^-] = 2Ca - [H^+] = 2 \times 10^{-2} - 1,42 \times 10^{-2} = 5,8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

la verifica dell'approssimazione fornisce

$$[OH^-] / ([HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]) = 7,04 \times 10^{-11} / (5,8 \times 10^{-3} + 4,2 \times 10^{-3}) = 7 \times 10^{-11}$$

$$7 \times 10^{-11} \text{ è } HCO_3^- + H^+ \quad K_1 = 4,47 \times 10^{-7} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \quad K_2 = 4,79 \times 10^{-11} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$PK_1 = 6,35$$

$$PK_2 = 10,32$$

se consideriamo la prima reazione



all'inizio abbiamo $0,02 \text{ moli/l}$ 0 0

dopo reazione $-x$ x x

romangono dopo reazione $0,02 - x$ x x

sostituendo questi valori nella $K_1 = 4,47 \times 10^{-11} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}][H_2O]}{[H_2CO_3][H_2O]}$ otteniamo

$$4,47 \times 10^{-11} = \frac{x \times x}{0,02 - x} \quad \text{cioè} \quad \frac{x^2}{0,02 - x} = 4,47 \times 10^{-11}$$

poiché però x è molto piccolo rispetto a $Ca = 0,02$ allora può essere trascurato perciò si ha:

$$\frac{x^2}{0,02} = 4,47 \times 10^{-11} \quad \text{applichiamo cioè la formula semplificata}$$

$$[H^+] = x \quad Ka \quad Ca \quad \text{quindi} \quad [H^+] = \sqrt{4,47 \times 10^{-11} \times 0,02} = 9,46 \times 10^{-6} \quad [H^+] = [H_2CO_3]$$

questa concentrazione trovata è 1000 volte più piccola di quella iniziale.

Consideriamo la seconda dissociazione:



nella situazione iniziale $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$

abbiamo $9,46 \times 10^{-6}$ 0 $9,46 \times 10^{-6}$

ma dopo la reazione si formeranno x moli x moli

all'equilibrio, quando cioè $K_2 = 4,69 \times 10^{-11} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[H_2CO_3][H_2O]}$ le moli saranno



$$9,46 \times 10^{-2} - X \qquad X \qquad 9,46 \times 10^{-2} + X$$

per cui $K_2 = 4,69 \times 10^{-11} = X \times (9,46 \times 10^{-2} + X) / 9,46 \times 10^{-2} - X$

Si può osservare che la $[H_2CO_3]$ è 10^2 volte più alta di K_2 quindi e sappiamo che quando la $C_a > 100 K_a$

possiamo fare delle semplificazioni ed eliminiamo la X al numeratore e denominatore perciò

$$4,69 \times 10^{-11} = X \times (9,46 \times 10^{-2}) / 9,46 \times 10^{-2}$$

pertanto, semplificando si ha $X = 4,69 \times 10^{-11}$ che è quindi

$$[H_2CO_3] = 0,02 \text{ M}$$

$$[H_2CO_3] = 9,46 \times 10^{-2} - X = 9,46 \times 10^{-2} - 4,69 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$[CO_3^{2-}] = 4,69 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$[H_3O^+] = 9,46 \times 10^{-2} + 4,69 \times 10^{-11} \text{ M}$ ma il secondo termine è piccolissimo rispetto al primo per cui è trascurabile e si deduce che praticamente tutto il protone deriva dalla prima dissociazione,

$$[H_3O^+] = 9,46 \times 10^{-2} \text{ M e } [OH^-] = 10^{-14} / 9,46 \times 10^{-2} = 1,06 \times 10^{-13} \text{ M}$$

e quindi nel calcolo del PH si può trascurare completamente la seconda dissociazione
- Pertanto

$$PH = -\log 9,46 \times 10^{-2} = 5 - \log 9,46 = 4,02$$

chimicavolta.com

chimica per tutti e non è più necessario registrarsi

<http://www.chimicavolta.com>
