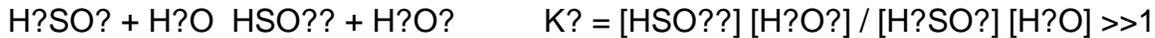


## LEZIONE 3 BIS PH DI ACIDI POLIPROTICI MOLTO DILUITI

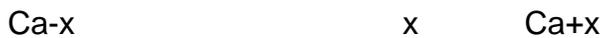
CONSIDERIAMO L'ACIDO SOLFORICO

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> si dissocia secondo le reazioni



il valore della K<sub>1</sub> >>1 ci dice che nella prima dissociazione l'acido si comporta da acido forte praticamente tutto dissociato in HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> tanto che se Ca è la concentrazione analitica dell'acido solforico allora possiamo ritenere [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = Ca. così anche [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = Ca

ovviamente quando HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> si dissocia a sua volta secondo la K<sub>2</sub> allora avremo



se sostituiamo nella K<sub>2</sub> i valori sopra scritti avremo

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-][\text{H}_2\text{O}]} = 1,02 \times 10^{-2}$$

$$K_2 = \frac{x \quad \text{Ca}+x}{\text{Ca}-x} \quad \text{cioè}$$

$$K_2(\text{Ca}-x) = x(\text{Ca}+x) \quad \text{cioè} \quad K_2\text{Ca} - K_2x = \text{Cax} + x^2 \quad \text{quindi} \quad X^2 + (K_2-\text{Ca})X - K_2\text{Ca}=0$$

questa equazione di secondo grado ci permette di effettuare il calcolo di [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] e quindi elPH.

### MA COME SI CALCOLA IL PH SE L'ACIDO HA UNA CONCENTRAZIONE MOLTO PICCOLA?

E' evidente che in questo caso occorre considerare anche l' [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] che proviene dalla dissociazione dell'acqua.

dobbiamo cioè considerare che Kw = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] [OH<sup>-</sup>]. In ogni caso, per la soluzione di problemi come questo che stiamo affrontando occorre considerare :

1. gli equilibri in soluzione
2. la Ca dell'acido deve essere la somma delle concentrazioni di tutte le forme di acido

presenti

3. il bilanciamento delle cariche nella soluzione cioè la somma delle cariche degli ioni positivi deve essere uguale alla somma delle cariche degli ioni negativi ognuna moltiplicata per il numero di cariche dello ione in esame

gli equilibri sono:

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HSO}_4^-] [\text{H}^+]} = 1,02 \times 10^{-2}$$

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

la concentrazione dell'acido sotto tutte le sue forme è:

$$C_a = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

il bilanciamento delle cariche è :

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

in quest'ultima espressione si può sostituire ad  $[\text{OH}^-]$  il valore  $K_w/[\text{H}^+]$  perciò

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

ma  $[\text{SO}_4^{2-}] = C_a - [\text{HSO}_4^-]$  quindi

$$[\text{H}^+] = C_a + 2[\text{SO}_4^{2-}] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = C_a + 2(C_a - [\text{HSO}_4^-]) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

da cui si ottiene

$$[\text{HSO}_4^-] = -[\text{H}^+]^2 + 2C_a [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Noti  $[\text{SO}_4^{2-}]$  e  $[\text{HSO}_4^-]$  sostituiamo nella  $K_2$  ed avremo risolvendo

$$[\text{H}^+]^3 + (K_2 - C_a) [\text{H}^+]^2 - (K_w + 2C_a K_2) [\text{H}^+] - K_w K_2 = 0$$

questa espressione è applicabile in tutti i casi anche nel caso di acidi estremamente diluiti tuttavia

che con le opportune approssimazioni se le soluzioni non sono estremamente diluite diviene

nel caso in cui  $[\text{H}^+] \gg [\text{HSO}_4^-]$  e  $[\text{H}_2\text{SO}_4] \gg C_a$

$$[\text{H}^+] = -K_a + (K_a^2 + 4K_a C_a)^{1/2} / 2 \text{ ed ancora}$$

quando  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  o in generale  $[\text{HA}]_0$  e  $[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-]$  si può applicare

$$[\text{H}^+] = (C_a K_a + K_w)^{1/2}$$

i