

EQUILIBRI MULTIPLI

Per il calcolo del pH di soluzioni diluite di acidi deboli come ad es. di una soluz. 10^{-5} M di H_3BO_3 non è sufficiente tener conto del solo equilibrio $H_3BO_3 \leftrightarrow H^+ + H_2BO_3^-$

$$\frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} = 5,8 \times 10^{-10} \quad \rightarrow \quad \frac{[H^+]^2}{10^{-5} - [H^+]} = 5,8 \times 10^{-10} \quad \text{dalla cui risoluzione risulterebbe}$$

$[H^+] = 7,6 \times 10^{-8}$. La soluzione sarebbe quindi leggermente alcalina !!

Effettuando una misurazione sufficientemente accurata del pH, questo risulta leggermente inferiore a 7, come era ragionevole presupporre.

Per una impostazione teorica più corretta di questo problema si deve tener conto della coesistenza di due equilibri: quello sopraindicato e la dissociazione dell'acqua.

All'equilibrio si avranno quindi le seguenti specie: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[H_2BO_3^-]$, $[H_3BO_3]$ che potranno essere determinate mediante 4 equazioni:

$$1) \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} = K_a \qquad 2) [H^+][OH^-] = K_w$$

$$3) [H_2BO_3^-] + [H_3BO_3] = 10^{-5} \quad \text{Questa equazione è detta bilancio del materiale in quanto le } 10^{-5} \text{ moli di acido borico sono distribuite nella maniera da essa indicata.}$$

$$4) [H^+] = [H_2BO_3^-] + [OH^-] \quad \text{La somma degli ioni positivi deve essere uguale alla somma degli ioni negativi. (Elettroneutralità)}$$

A questo punto dopo semplici operazioni di sostituzione si arriva alla seguente espressione cubica:

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - (C_a K_a + K_w)[H^+] - K_a K_w = 0 \quad C_a \text{ è la concentrazione analitica dell'acido.}$$

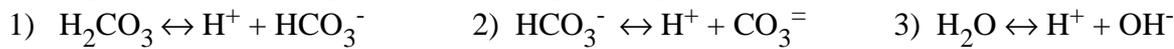
In questo caso 10^{-5} M.

che risolta ci dà $[H^+] = 1,25 \times 10^{-7}$

Esempio 2

Il comune bicarbonato NaHCO_3 forma in acqua praticamente una soluzione tampone.

Se ne può determinare il pH mediante i seguenti equilibri:



che danno le seguenti equazioni:

$$1) \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 = 4,4 \times 10^{-7} \quad 2) \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 = 4,8 \times 10^{-11} \quad 3) [\text{H}][\text{OH}] = K_w$$

Altre 2 equazioni possono essere ricavate dal bilancio del materiale e dall'elettroneutralità.

$$4) [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{elettroneutralità})$$

$$5) [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = C_s$$

Poiché non riusciamo ad ottenere un'espressione in $[\text{H}^+]$ senza ulteriori informazioni, possiamo ottenere comunque un'equazione sufficientemente accurata trascurando la specie ionica meno presente in soluzione: $[\text{CO}_3^{2-}]$. L'equilibrio determinante la $[\text{H}^+]$ sarà allora



$$\frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_2\text{O}]} = K_h \quad \text{e moltiplicando numeratore e denominatore per } [\text{H}^+]$$

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]} = K_h \quad \text{da cui si vede che } K_h[\text{H}_2\text{O}] = \frac{K_w}{K_1}$$

$$\text{quindi } \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w}{K_1} \quad 6)$$

Ora, dalle 4) e 5) per effetto delle approssimazioni effettuate (trascurare $[\text{CO}_3^{2-}]$ rispetto a tutte le specie chimiche e $[\text{H}^+]$ rispetto a C_s), segue che $[\text{HCO}_3^-] \approx C_s - [\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{OH}^-]$

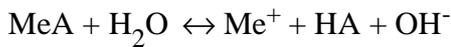
$$\text{La 6) diviene allora } \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_1} \quad \text{che risolta dà } [\text{OH}^-] = 1,5 \times 10^{-4} \quad \text{per } C_s = 1 \text{ M}$$

Si vede anche che per soluzioni non molto diluite è possibile semplificare ulteriormente il calcolo trascurando $[\text{OH}^-]$ rispetto a C_s

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_s \frac{K_w}{K_1}}$$

Soluzioni di sali derivati da acidi deboli e basi forti o basi deboli e acidi forti con aggiunta o meno dei rispettivi acidi deboli o basi deboli. (Idrolisi e Tamponi)

Si tratta di equilibri multipli.



1) Idrolisi $[\text{A}^-] = C_s - [\text{HA}]$ Tamponi $C_s + C_a = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$

2) $[\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = C_s + [\text{H}^+]$

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

4)
$$\frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a$$

da 1) e 4)
$$\frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{C_a + C_s - [\text{A}^-]} = K_a \quad 5)$$

Da 2) e 3)
$$\frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{A}^-] = C_s + [\text{H}^+] \rightarrow [\text{A}^-] = C_s + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

sostituendo nella 5)

$$\frac{[\text{H}^+] (C_s + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]})}{\frac{K_w}{[\text{H}^+]}} = K_a ; \quad \frac{C_s [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 - K_w}{K_w} = K_a$$

$$C_a + C_s - C_s - [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = C_a + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

$$C_s [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 - K_w = C_a K_a + \frac{K_w K_a}{[\text{H}^+]} - K_a [\text{H}^+] \quad \text{e infine}$$

$$[\text{H}^+]^3 + (C_s + K_a) [\text{H}^+]^2 - (C_a K_a + K_w) [\text{H}^+] - K_w K_a$$

che è l'equazione generale di idrolisi e tamponi .

Praticamente però si usano delle approssimazioni.

Ad es. l'equilibrio determinante la concentrazione idrogenionica in una soluzione di acido acetico e acetato di sodio è il seguente:



$$\frac{[\text{AcH}] [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-] [\text{H}_2\text{O}]} = K \quad \text{Moltiplicando e dividendo per } [\text{H}^+] \quad \frac{[\text{AcH}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-] [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_w}{K_a [\text{H}_2\text{O}]}$$

Moltiplicando primo e secondo membro per $[\text{H}_2\text{O}]$

$$\frac{[\text{AcH}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-] [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Ora, facendo le seguenti approssimazioni:

1) $[\text{Ac}^-] \approx C_s$ (trascurando $[\text{H}^+]$)

2) $[\text{AcH}] \approx [\text{OH}^-]$ $\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s} \approx \frac{K_w}{K_a}$

l'espressione precedente diventa $\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s} \approx \frac{K_w}{K_a}$ da cui, infine

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_s} \quad \text{e, poiché } [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \rightarrow [\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_s}}$$

Per confrontare questi risultati con l'espressione cubica vista prima, osservare che vengono trascurati nella cubica i contributi di $[\text{H}^+]^3$ e il termine di primo grado e, inoltre, $C_s + K_a \approx C_s$

Rivediamo le precedenti considerazioni nel seguente modo:

Gli ioni Ac^- che inizialmente sono C_s + quelli che provengono dalla dissociazione di AcH , intervengono in 2 equilibri simultaneamente:

$$1) \frac{[\text{AcH}] [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{K_w}{K_a} \quad 2) \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}^+]}{[\text{AcH}]} = K_a$$

Si possono ottenere delle formule abbastanza approssimate considerando solo l'equilibrio 1) per l'idrolisi e il 2) per i tamponi.

$$1) [\text{Ac}^-] \approx C_s - [\text{OH}^-]; [\text{AcH}] \approx [\text{OH}^-] \rightarrow \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

e, se $[\text{OH}^-]$ è trascurabile rispetto a C_s

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{C_s \frac{K_w}{K_a}}$$

$$2) [\text{Ac}^-] \approx C_s + [\text{H}^+]; \quad [\text{AcH}] \approx C_a - [\text{H}^+]$$

$$\frac{[\text{H}^+] (C_s + [\text{H}^+])}{C_a - [\text{H}^+]} = K_a; \quad [\text{H}^+]^2 + (C_s + K_a) [\text{H}^+] - C_a K_a = 0$$

Se $[\text{H}^+]$ è trascurabile sia rispetto a C_s che a C_a è possibile semplificare ulteriormente

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

Idrolisi di un sale formato da un acido debole e una base debole



$$\frac{[\text{AcH}] [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Ac}^-] [\text{NH}_4^+] [\text{H}^+] [\text{OH}^-]} = K = \frac{1}{K_a K_b} \rightarrow \frac{K_w}{[\text{Ac}^-] [\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_a K_b} = K_h \quad 1)$$

moltiplicando per K_a^2

$$\frac{[\text{AcH}] [\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+] [\text{Ac}^-]}{[\text{Ac}^-] [\text{NH}_4^+] [\text{AcH}]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]^2 [\text{Ac}^-]}{[\text{NH}_4^+] [\text{AcH}]} = \frac{K_w K_a}{K_b} \quad 2)$$

e, considerando $[\text{Ac}^-] \approx [\text{NH}_4^+]$ e $[\text{NH}_4\text{OH}] \approx [\text{AcH}]$ si ottiene

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} \quad 3) \quad \text{e, } \text{pH} = \log K_w^{1/2} - \log K_a^{1/2} - \log K_b^{-1/2} = 7 + 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \text{p}K_b \quad 4)$$

Analogamente, moltiplicando la 1) per K_b^2 si ottiene

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_b - 1/2 \text{p}K_a \quad 5)$$

La 4) si applica quando è più forte la base mentre la 5) risulta più adatta quando è più forte l'acido. Una trattazione rigorosa richiederebbe lo studio dei tre equilibri simultanei.