

Chimica Analitica Equilibri in Soluzione

Lezione 3

Equilibri acido-base

Indichiamo con HA l'acido CH_3COOH e con A^- la sua base coniugata CH_3COO^- . Le specie presenti in soluzione sono HA, A^- ed H^+ .

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Per calcolare le concentrazioni delle tre specie, quando siano conosciute la concentrazione totale dell'acido e quella totale del protone, servono tre equazioni

1) l'equazione che definisce la costante di equilibrio

2) conservazione di massa dell'acido

$$[\text{HA}]_{\text{T}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (1)$$

3) conservazione di massa del protone

$$[\text{H}]_{\text{T}} = [\text{H}^+] + [\text{HA}] \quad (2)$$

Equilibri acido-base

$$[HA]_T = [HA] + [A^-] \quad (1)$$

$$[H]_T = [H^+] + [HA] \quad (2)$$

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

La (1) si può esprimere in funzione di una sola delle due specie, HA.

Ricaviamo $[A^-]$ dalla costante di equilibrio e sostituiamo nella 1).

La specie scelta HA e il protone prendono il nome di
componenti indipendenti del sistema.

Equilibri acido-base

$$\left\{ \begin{array}{l} [HA]_T = [HA] \left(1 + \frac{K}{[H^+]} \right) \\ [H]_T = [H^+] + [HA] \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$$

Questo sistema si può risolvere col metodo di sostituzione.

Esplicitiamo la (2) rispetto alla specie indissociata [HA]

$$[HA] = [H]_T - [H^+]$$

sostituendo questo termine nella (1) si ottiene

$$[HA]_T = ([H]_T - [H^+]) \left(1 + \frac{K}{[H^+]} \right)$$

Equilibri acido-base

$$[HA]_T = ([H]_T - [H^+]) \left(1 + \frac{K}{[H^+]}\right)$$

$$[HA]_T [H^+] = ([H]_T - [H^+]) ([H^+] + K)$$

$$[HA]_T [H^+] = [H]_T [H^+] + K [H]_T - [H^+]^2 - K [H^+]$$

$$[HA]_T [H^+] - [H]_T [H^+] - K [H]_T + [H^+]^2 + K [H^+] = 0$$

$$[H^+]^2 + [HA]_T [H^+] - [H]_T [H^+] + K [H^+] - K [H]_T = 0$$

$$[H^+]^2 + ([HA]_T - [H]_T + K) [H^+] - K [H]_T = 0$$

Equilibri acido-base

$$[HA]_T = ([H]_T - [H^+])\left(1 + \frac{K}{[H^+]}\right)$$

$$[H^+]^2 + ([HA]_T - [H]_T + K) [H^+] - K [H]_T = 0$$



$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$a = 1$$

$$b = ([HA]_T - [H]_T + K)$$

$$c = -K [H]_T$$

Equilibri acido-base

Prendiamo il caso più semplice in cui sia presente in soluzione **solo** l'acido debole monoprotico a concentrazione iniziale $[HA]_T$.

Si devono calcolare $[H^+]$, $[HA]$, e $[A^-]$,

In questo caso, valgono le relazioni

$$[H^+] = [A^-]$$

(entrambi gli ioni sono prodotti **solo** dalla reazione di dissociazione)

$$[HA]_T = [H]_T$$

Equilibri acido-base

$$[HA]_T = [HA] + [A^-] \quad (1)$$

$$[H]_T = [H^+] + [HA] \quad (2)$$

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

Dall'equazione (1)

$$[A^-] = [HA]_T - [HA] = [HA]_T - [H^+]$$

la costante di equilibrio si può esprimere nella forma

$$K = \frac{[H^+]^2}{[HA]_T - [H^+]} \quad [H^+]^2 + K [H^+] - K [HA]_T = 0$$

$$[H^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K[HA]_T}}{2}$$

Equilibri acido-base

$$[H^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K[HA]_T}}{2}$$

Con la formula generale sono stati calcolati i valori di $[H^+]$ per un acido debole ($K = 10^{-5}$ (mol/l)) a diverse concentrazioni iniziali (totali).

$[HA]_T = [H]_T$	$[H^+]$	% Dissociazione
0.1	0.00099	0.99
0.01	0.000306	3.06
0.001	9.01E-5	9.01

Grafici di distribuzione

Acido debole, la cui costante K sia 10^{-5} .

In Excel preparare un foglio di calcolo

$$[H^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K[HA]_T}}{2}$$

Grafici di distribuzione

Acido debole, la cui costante K sia 10^{-5} .

In Excel preparare un foglio di calcolo

$$[H^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K[HA]_T}}{2}$$

	A	B	C	D	E	F	G
1	[HA]T	[H+]	[H+]/[HA]T %				
2	0.1	0.000995	1.00				
3	0.01	0.000311	3.11				
4	0.001	0.000095	9.51				
5							
6							
7							

Equilibri acido-base

Dato che $[H^+]$ rappresenta una percentuale relativamente bassa di $[HA]_T$, possiamo trascurare il termine $[H^+]$ al denominatore della costante di equilibrio

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$[HA]_T = [H]_T$	$[H^+]$	% Dissociazione	$[H^+]_{\text{appross}}$	% Dissociazione
0.1	9.9E-4	0.99	1E-3	1.0
0.01	3.06E-4	3.06	3.16E-4	3.2
0.001	9.01E-5	9.01	1E-4	10.0

Curve di distribuzione

Per curve di distribuzione o grafici di speciazione per un acido si intendono i grafici che riportano le frazioni molari o le concentrazioni relative percentuali delle diverse specie presenti in soluzione in funzione del pH.

Nel caso dell'acido monoprotico discusso fino ad ora, la frazione molare della specie HA e la frazione molare % si esprimono come:

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}]_T} \qquad \alpha_{\text{HA}} \% = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}]_T} \times 100$$

$$\text{da ricordare che } \alpha_{\text{A}^-} = 1 - \alpha_{\text{HA}}$$

Curve di distribuzione

Dalla equazione 1) nella forma

$$[HA]_T = [HA] \left(1 + \frac{K}{[H^+]} \right)$$

si ottiene la frazione molare
(concentrazione relativa)

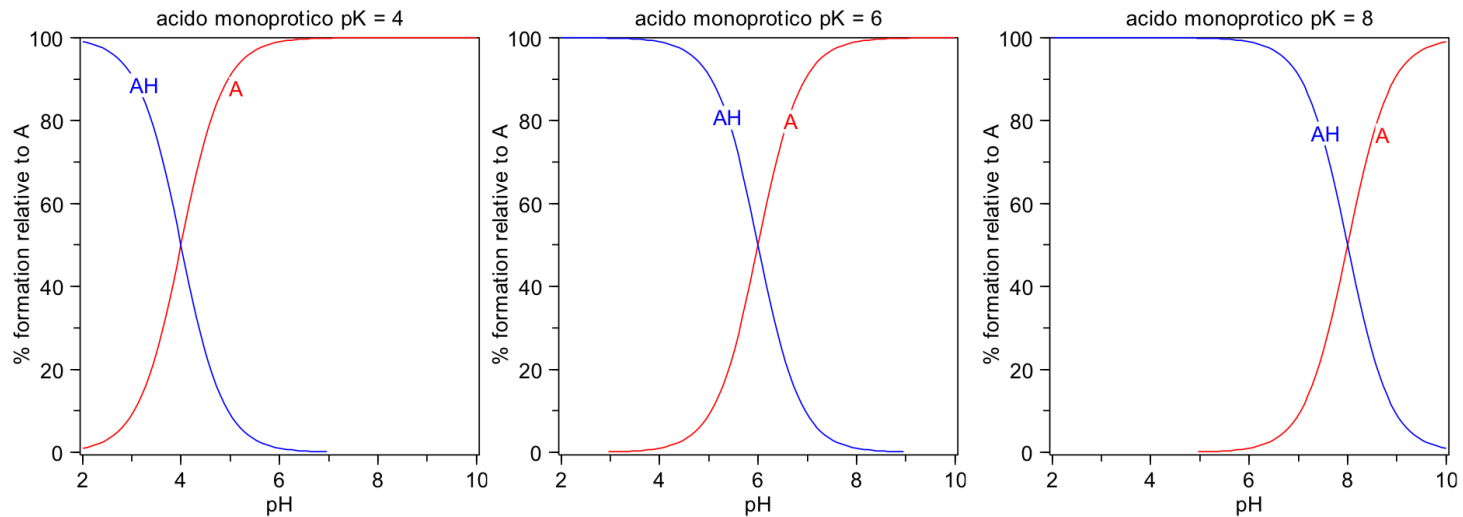
$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[HA]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K}{[H^+]} \right)}$$

$$\alpha_{A^-} = 1 - \alpha_{HA}$$

Queste relazioni esprimono la *concentrazione relativa o percentuale* della forma indissociata e della forma dissociata in funzione della concentrazione $[H^+]$, e quindi del pH.

Grafici di distribuzione

Facendo variare in modo continuo il pH si può calcolare α_{HA} in funzione del pH e riportarlo in grafico, assieme a $\alpha_{\text{A}^-} = 1 - \alpha_{\text{HA}}$.



Grafici di distribuzione

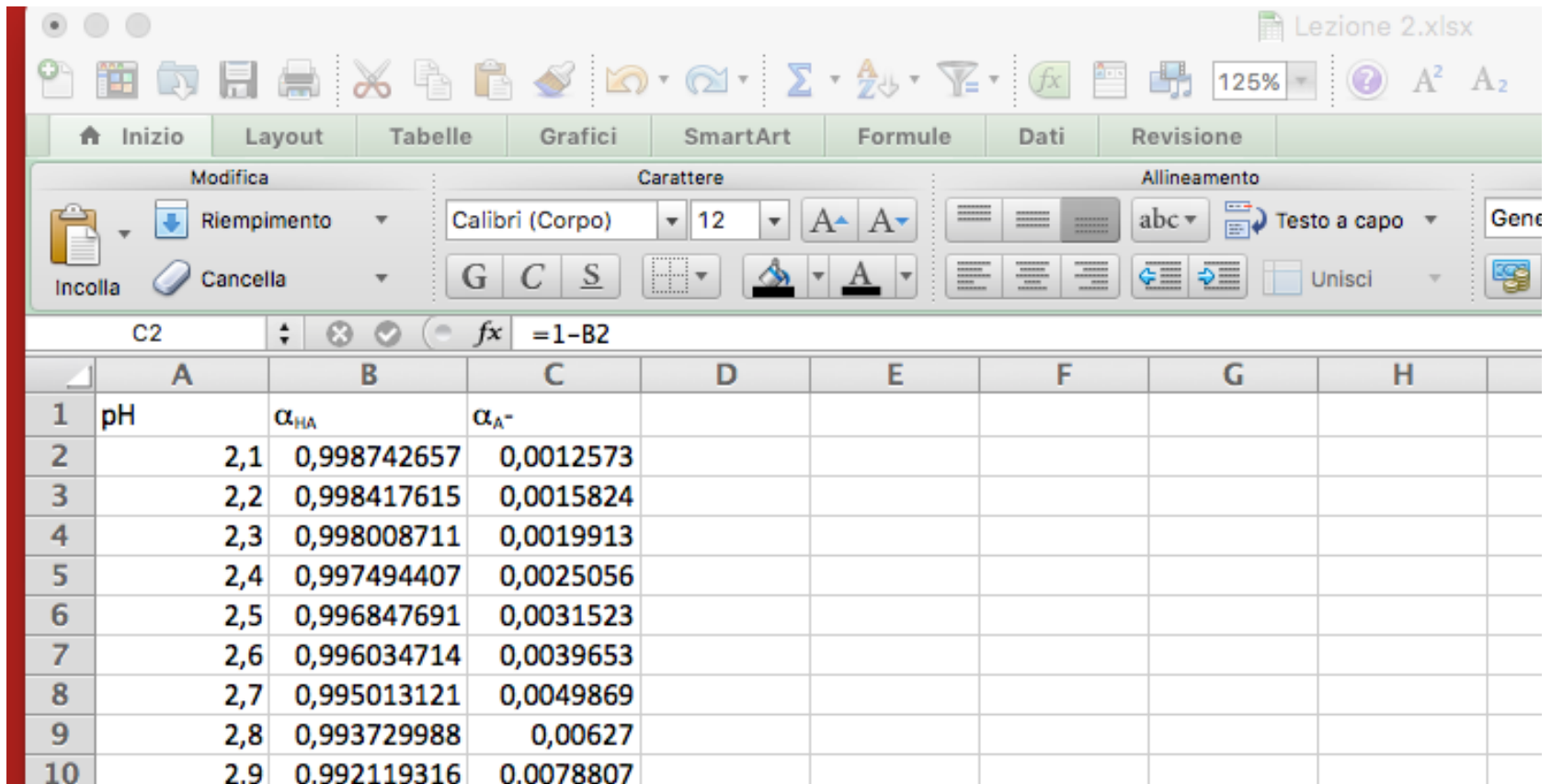
$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[A]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K}{[H^+]}\right)}$$

Nella seconda colonna inserire la formula per α_{HA}

	A	B	C	D	E	F	G
1	pH	α_{HA}	α_{A^-}				
2	2,1	0,998742657					
3	2,2	0,998417615					
4	2,3	0,998008711					
5	2,4	0,997494407					
6	2,5	0,996847691					
7	2,6	0,996034714					
8	2,7	0,995013121					

Grafici di distribuzione

Nella terza colonna inserire la formula per α_{A^-}



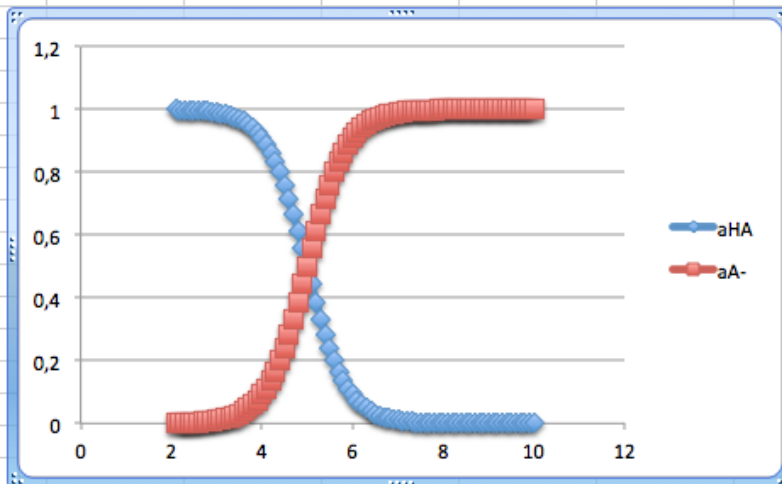
The screenshot shows the Microsoft Excel interface with the following data in the spreadsheet:

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	pH	α_{HA}	α_{A^-}					
2	2,1	0,998742657	0,0012573					
3	2,2	0,998417615	0,0015824					
4	2,3	0,998008711	0,0019913					
5	2,4	0,997494407	0,0025056					
6	2,5	0,996847691	0,0031523					
7	2,6	0,996034714	0,0039653					
8	2,7	0,995013121	0,0049869					
9	2,8	0,993729988	0,00627					
10	2,9	0,992119316	0,0078807					

Inizio Layout Tabelle Grafici Layout grafico Formato SmartArt Formule Dati Revisione

Cambia tipo di grafico: Istogramma, A linee, Torta, A barre, Area, Dispersione, Altro
 Inserisci grafici sparkline: A linee, Istogramma, Positivi/Negativi
 Dati: Seleziona, Cambia tracciato
 Layout rapidi grafici: [Icone]
 Stili grafici: [Icone]

	A	B	C
1	pH	α_{HA}	α_{A^-}
2	2,1	0,998742657	0,0012573
3	2,2	0,998417615	0,0015824
4	2,3	0,998008711	0,0019913
5	2,4	0,997494407	0,0025056
6	2,5	0,996847691	0,0031523
7	2,6	0,996034714	0,0039653
8	2,7	0,995013121	0,0049869
9	2,8	0,993729988	0,00627
10	2,9	0,992119316	0,0078807
11	3	0,99009901	0,009901
12	3,1	0,987567265	0,0124327
13	3,2	0,984398338	0,0156017
14	3,3	0,980437696	0,0195623
15	3,4	0,975496632	0,0245034
16	3,5	0,96934657	0,0306534
17	3,6	0,961713496	0,0382865
18	3,7	0,952273279	0,0477267
19	3,8	0,940649057	0,0593509
20	3,9	0,926412444	0,0735876
21	4	0,909090909	0,0909091
22	4,1	0,88818423	0,1118158
23	4,2	0,863193111	0,1368069
24	4,3	0,833662469	0,1663375
25	4,4	0,799239991	0,20076
26	4,5	0,759746927	0,2402531
27	4,6	0,715252751	0,2847472
28	4,7	0,666139425	0,3338606
29	4,8	0,61313682	0,3868632
30	4,9	0,557311634	0,4426884
31	5	0,5	0,5
32	5,1	0,442688366	0,5573116
33	5,2	0,38686318	0,6131368

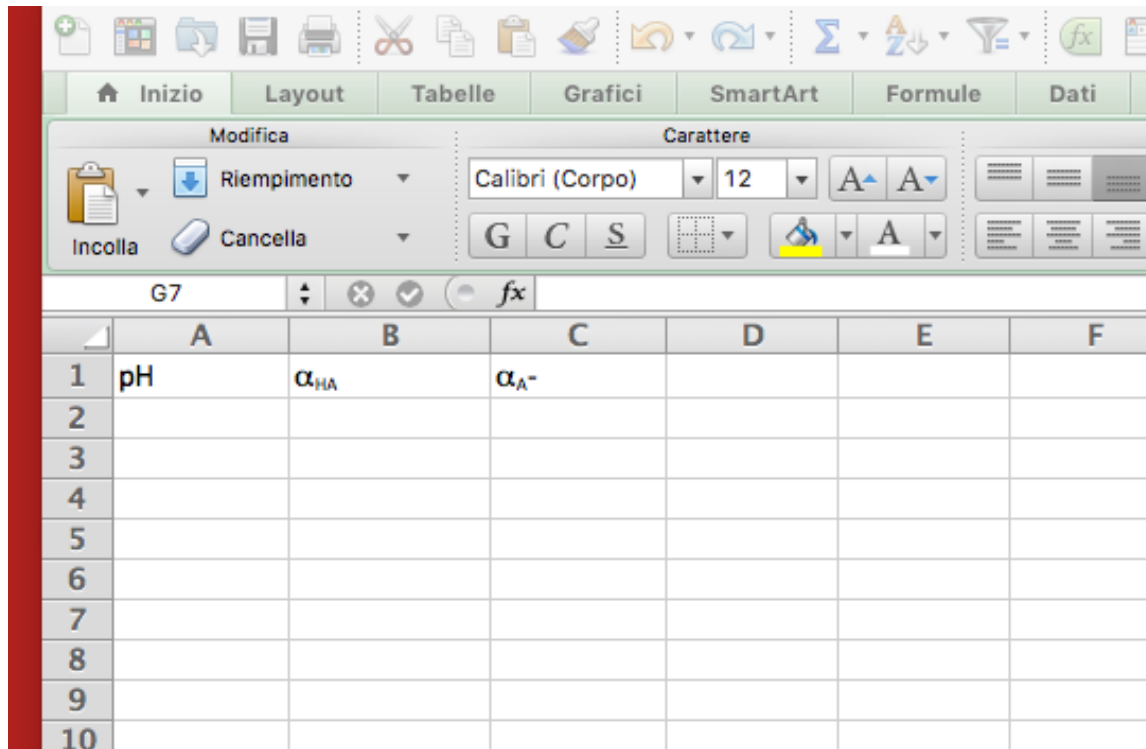


Grafici di distribuzione

Calcoliamo adesso le curve di speciazione per una serie di acidi deboli:

- 1) $K = 10^{-2}$
- 2) $K = 10^{-5}$
- 3) $K = 10^{-8}$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[A]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K}{[H^+]}\right)}$$



The screenshot shows the Microsoft Excel interface with the 'Grafici' (Charts) ribbon selected. The spreadsheet is set up for calculating distribution curves. The columns are labeled A, B, and C, and the rows are numbered 1 to 10. The data in the spreadsheet is as follows:

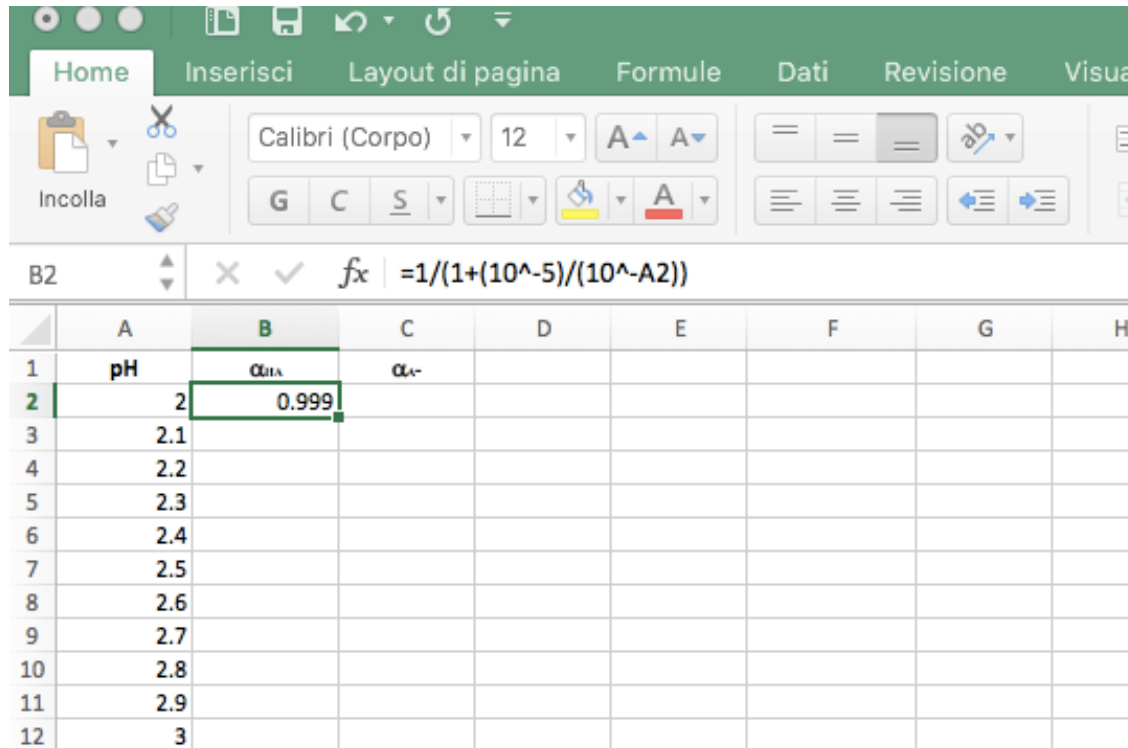
	A	B	C	D	E	F
1	pH	α_{HA}	α_{A^-}			
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						

Grafici di distribuzione

Calcoliamo adesso le curve di speciazione per una serie di acidi deboli:

- 1) $K = 10^{-2}$
- 2) $K = 10^{-5}$
- 3) $K = 10^{-8}$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[A]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K}{[H^+]}\right)}$$



The screenshot shows the Excel interface with the following data:

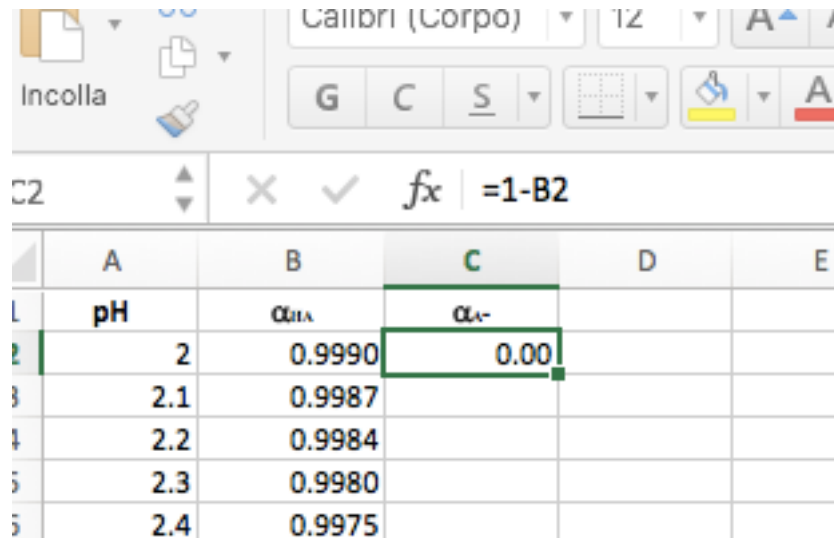
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	pH	α_{HA}	α_{A^-}					
2	2	0.999						
3	2.1							
4	2.2							
5	2.3							
6	2.4							
7	2.5							
8	2.6							
9	2.7							
10	2.8							
11	2.9							
12	3							

Grafici di distribuzione

Calcoliamo adesso le curve di speciazione per una serie di acidi deboli:

- 1) $K = 10^{-2}$
- 2) $K = 10^{-5}$
- 3) $K = 10^{-8}$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[A]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K}{[H^+]}\right)}$$

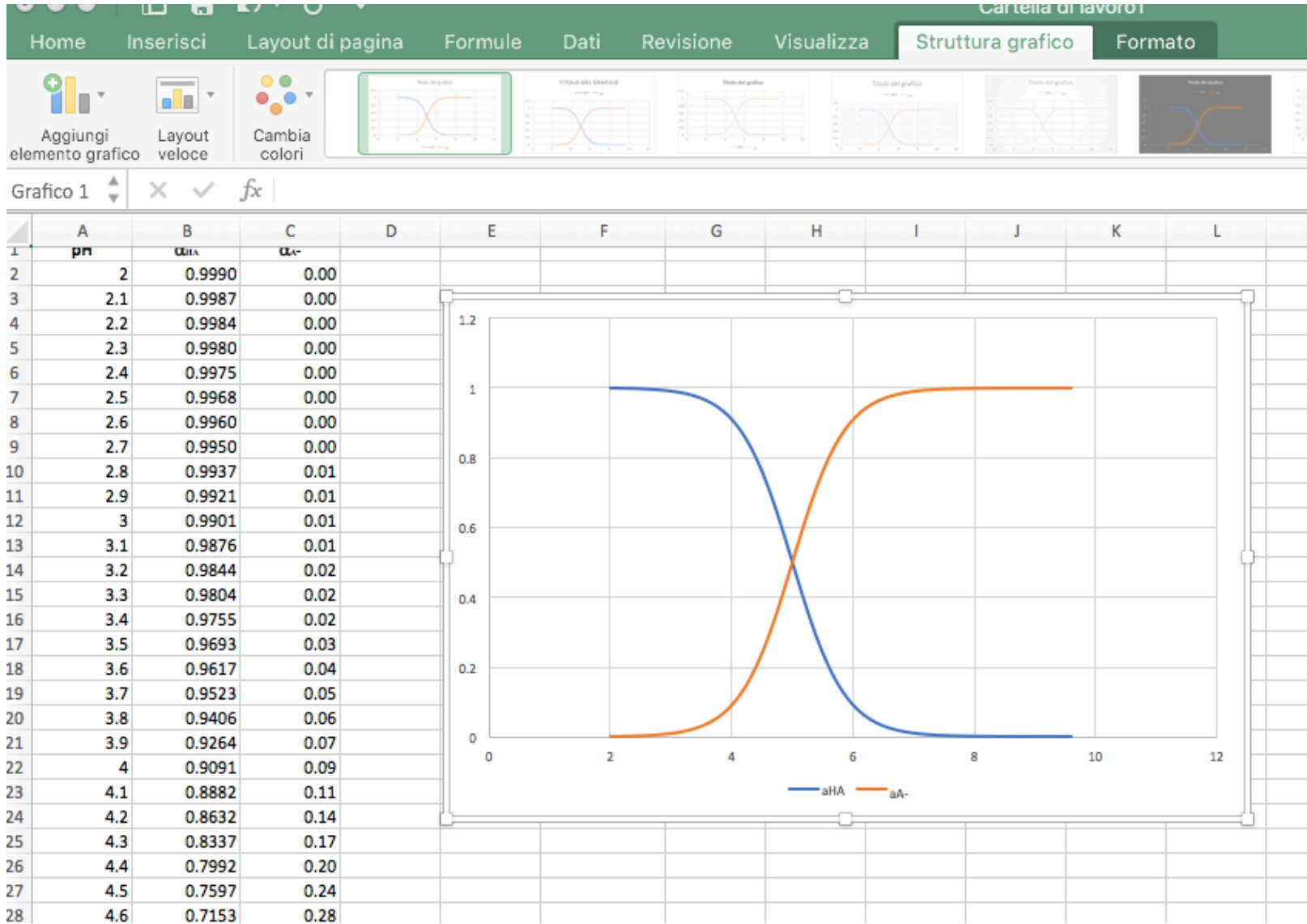


The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following data:

	A	B	C	D	E
1	pH	α_{HA}	α_{A^-}		
2	2	0.9990	0.00		
3	2.1	0.9987			
4	2.2	0.9984			
5	2.3	0.9980			
6	2.4	0.9975			

The formula bar shows the formula for cell C2: $=1-B2$.

Grafici di distribuzione



Cartella di lavoro1

Home Inserisci Layout di pagina Formule Dati Revisione Visualizza

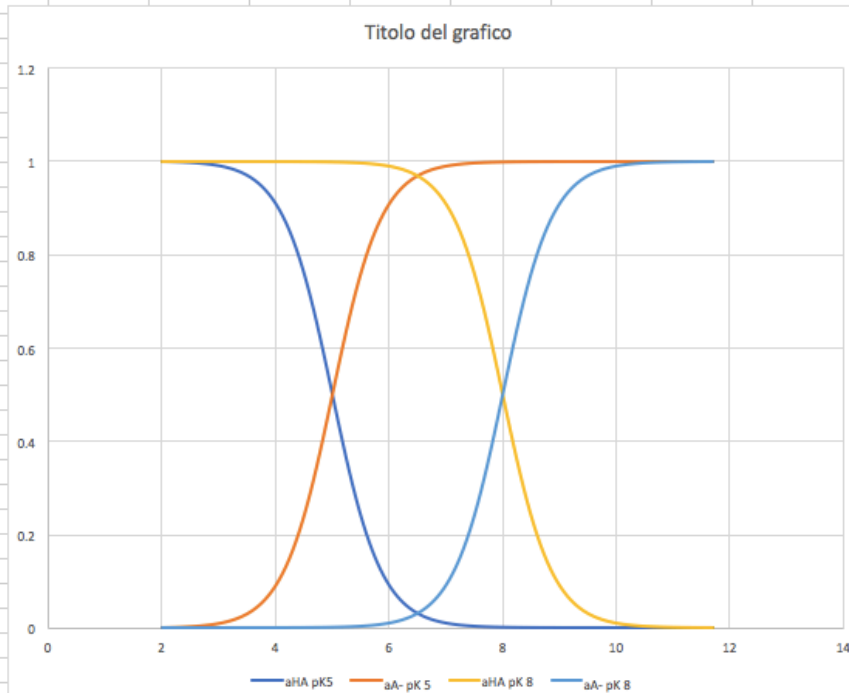
Calibri (Corpo) 12 A A

Numero

Formattazione condizionale Formatta come tabella Stili cella

E2 $f_x = 1/(1+(10^{\wedge}8)/(10^{\wedge}A2))$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	pH	α_{HA-pK5}	α_{A-pK5}		α_{HA-pK8}	α_{A-pK8}											
2	2	0.9990	0.00		1.0000	0.00											
3	2.1	0.9987	0.00		1.0000	0.00											
4	2.2	0.9984	0.00		1.0000	0.00											
5	2.3	0.9980	0.00		1.0000	0.00											
6	2.4	0.9975	0.00		1.0000	0.00											
7	2.5	0.9968	0.00		1.0000	0.00											
8	2.6	0.9960	0.00		1.0000	0.00											
9	2.7	0.9950	0.00		1.0000	0.00											
10	2.8	0.9937	0.01		1.0000	0.00											
11	2.9	0.9921	0.01		1.0000	0.00											
12	3	0.9901	0.01		1.0000	0.00											
13	3.1	0.9876	0.01		1.0000	0.00											
14	3.2	0.9844	0.02		1.0000	0.00											
15	3.3	0.9804	0.02		1.0000	0.00											
16	3.4	0.9755	0.02		1.0000	0.00											
17	3.5	0.9693	0.03		1.0000	0.00											
18	3.6	0.9617	0.04		1.0000	0.00											
19	3.7	0.9523	0.05		0.9999	0.00											
20	3.8	0.9406	0.06		0.9999	0.00											
21	3.9	0.9264	0.07		0.9999	0.00											
22	4	0.9091	0.09		0.9999	0.00											
23	4.1	0.8882	0.11		0.9999	0.00											
24	4.2	0.8632	0.14		0.9998	0.00											
25	4.3	0.8337	0.17		0.9998	0.00											
26	4.4	0.7992	0.20		0.9997	0.00											
27	4.5	0.7597	0.24		0.9997	0.00											
28	4.6	0.7153	0.28		0.9996	0.00											
29	4.7	0.6661	0.33		0.9995	0.00											
30	4.8	0.6131	0.39		0.9994	0.00											
31	4.9	0.5573	0.44		0.9992	0.00											
32	5	0.5000	0.50		0.9990	0.00											
33	5.1	0.4427	0.56		0.9987	0.00											
34	5.2	0.3869	0.61		0.9984	0.00											
35	5.3	0.3339	0.67		0.9980	0.00											
36	5.4	0.2847	0.73		0.9975	0.00											



Equilibri acido-base



$$K' = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

In una trattazione più generale di un acido debole HA in soluzione possono essere presenti 4 specie:

HA, A⁻, H⁺ e OH⁻.

Equilibri acido-base

Per calcolare i valori relativi alle concentrazioni delle 4 specie HA, A⁻, H⁺ e OH⁻ servono 4 equazioni.

1. costante di acidità

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

2. costante di autoprotolisi dell'acqua

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

3. bilancio di massa dell'acido

$$[HA]_T = [HA] + [A^-]$$

4. la quarta che può essere

- bilancio di massa del protone

$$[H]_T = [HA] + [H^+]$$

- bilancio di carica

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Equilibri acido-base

Senza approssimazioni il sistema può essere risolto con l'equazione di terzo grado

$$[H^+]^3 + K[H^+]^2 - (K[HA]_T + K_w)[H^+] - KK_w = 0$$

Diagrammi di distribuzione

Il programma Hyss, reperibile gratuitamente sul SITO

<http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>, permette di ottenere le curve di distribuzione di sistemi all'equilibrio anche di elevata complessità.

Può essere utilizzato per lavorare su acidi monoprotici caratterizzati da diverse costanti di dissociazione, in diversi campi di concentrazione e diversi range di pH.

