

# Chimica Analitica

Equilibri in soluzione

Lezione 4

# Acidi poliprotici

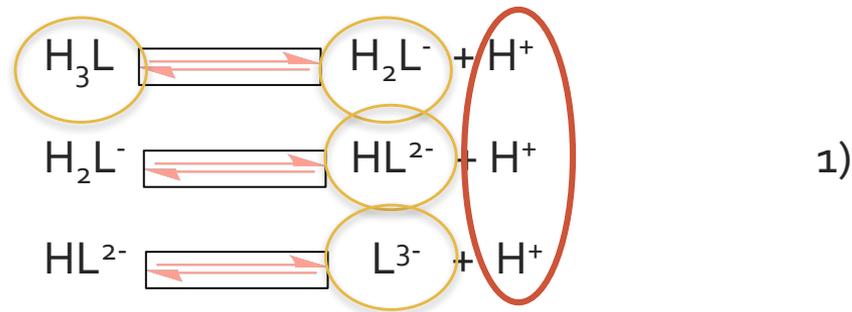
Consideriamo il comportamento di un acido triprotico e sviluppiamo le equazioni che ci permettono di ricavare le concentrazioni delle varie specie in soluzione.

Conosciuta

- 1) la concentrazione totale dell'acido
- 2) la concentrazione totale del protone

# Acidi poliprototici

Consideriamo gli equilibri di dissociazione dell'acido triprotico



In soluzione sono presenti le specie dell'acido  $\text{H}_3\text{L}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^-$ ,  $\text{HL}^{2-}$  ed  $\text{L}^{3-}$  e lo ione  $\text{H}^+$ .

# Acidi triprotici

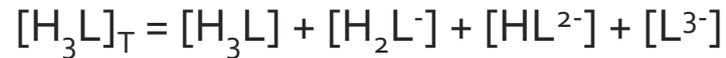
Dagli equilibri di dissociazione ricaviamo le costanti di dissociazione.



*costanti parziali di dissociazione*

# Acidi triprotici

Consideriamo ancora le relazioni di conservazione di massa dell'acido triprotico e del protone.



# Acidi triprotici

Dato un sistema in cinque incognite, sono necessarie cinque equazioni

$$K_{d1} = \frac{[H_2L^-][H^+]}{[H_3L]}$$

$$K_{d2} = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{[H_2L^-]}$$

$$K_{d3} = \frac{[L^{3-}][H^+]}{[HL^{2-}]}$$

$$[H_3L]_T = [H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}]$$

$$[H]_T = 3[H_3L] + 2[H_2L^-] + [HL^{2-}] + [H^+]$$

# Acidi triprotici

Due delle cinque specie considerate assumono il ruolo di componenti indipendenti del sistema, rispetto alle quali possono esprimersi le concentrazioni delle specie rimanenti.

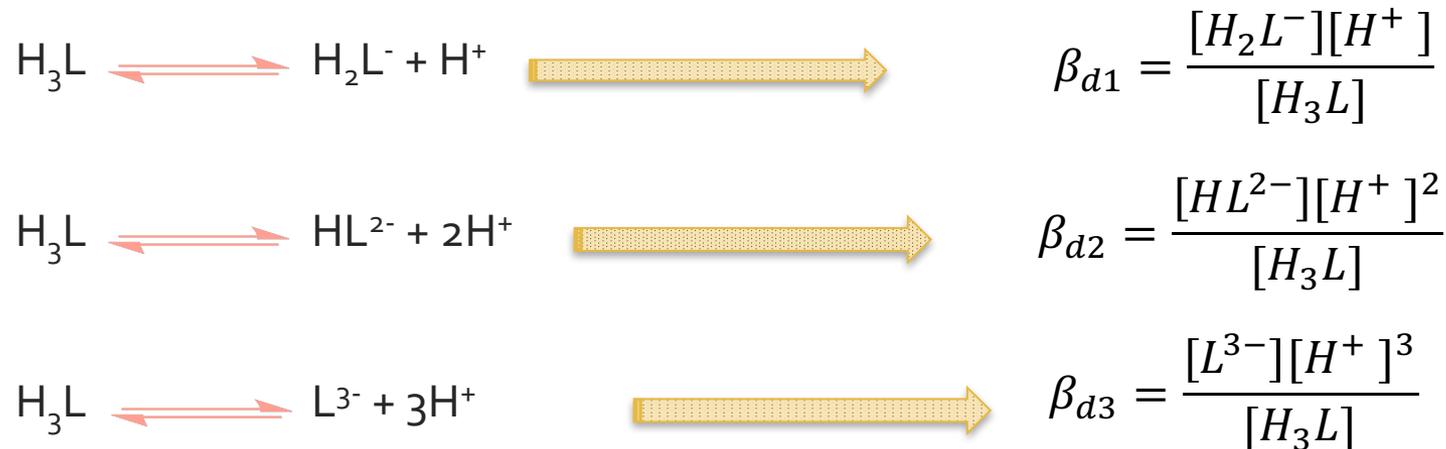
Quando si parla della dissociazione di un acido le componenti indipendenti sono l'acido indissociato  $\text{H}_3\text{L}$  ed il protone libero  $\text{H}^+$ .

Le costanti di dissociazione nella forma riportata prima non permettono di esprimere in modo diretto le concentrazioni delle tre specie rimanenti in funzione delle componenti indipendenti.

# Acidi triprotici

Si considerano allora gli equilibri di dissociazione nella forma globale, caratterizzati dalle

*costanti cumulative di dissociazione*



# Acido triprotico

$$K_{d1} = \frac{[H_2L^-][H^+]}{[H_3L]}$$

$$\beta_{d1} = \frac{[H_2L^-][H^+]}{[H_3L]}$$

$$K_{d2} = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{[H_2L^-]}$$

$$\beta_{d2} = \frac{[HL^{2-}][H^+]^2}{[H_3L]}$$

$$K_{d3} = \frac{[L^{3-}][H^+]}{[HL^{2-}]}$$

$$\beta_{d3} = \frac{[L^{3-}][H^+]^3}{[H_3L]}$$

Le relazioni tra le costanti cumulative  $\beta_d$  e le costanti parziali  $K_d$  sono:

$$\beta_{d1} = K_{d1}$$

$$\beta_{d2} = K_{d1} \times K_{d2} = \frac{[\cancel{H_2L^-}][H^+]}{[H_3L]} \times \frac{[HL^{2-}][H^+]}{[\cancel{H_2L^-}]} = \frac{[HL^{2-}][H^+]^2}{[H_3L]}$$

$$\beta_{d3} = K_{d1} \times K_{d2} \times K_{d3} = \frac{[\cancel{H_2L^-}][H^+]}{[H_3L]} \times \frac{[\cancel{HL^{2-}}][H^+]}{[\cancel{H_2L^-}]} \times \frac{[L^{3-}][H^+]}{[\cancel{HL^{2-}}]} = \frac{[L^{3-}][H^+]^3}{[H_3L]}$$

# Acidi triprotici

Dalle costanti cumulative di equilibrio

$$\beta_{d1} = \frac{[H_2L^-][H^+]}{[H_3L]}$$

$$\beta_{d2} = \frac{[HL^{2-}][H^+]^2}{[H_3L]}$$

$$\beta_{d3} = \frac{[L^{3-}][H^+]^3}{[H_3L]}$$

si ricavano immediatamente le concentrazioni delle tre specie

$$[H_2L^-] = \frac{\beta_{d1}[H_3L]}{[H^+]}$$

$$[HL^{2-}] = \frac{\beta_{d2}[H_3L]}{[H^+]^2}$$

$$[L^{3-}] = \frac{\beta_{d3}[H_3L]}{[H^+]^3}$$

# Acidi triprotici

$$[H_2L^-] = \frac{\beta_{d1}[H_3L]}{[H^+]}$$

$$[HL^{2-}] = \frac{\beta_{d2}[H_3L]}{[H^+]^2}$$

$$[L^{3-}] = \frac{\beta_{d3}[H_3L]}{[H^+]^3}$$

$$[H_3L]_T = [H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}]$$

$$[H]_T = 3[H_3L] + 2[H_2L^-] + [HL^{2-}] + [H^+]$$

Le equazioni di conservazione di massa diventano:

$$[H_3L]_T = [H_3L] \left( 1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3} \right)$$

$$[H]_T = [H_3L] \left( 3 + 2 \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} \right) + [H^+]$$

# Acidi triprotici

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3L]_T = [H_3L] \left( 1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3} \right) \\ [H]_T = [H_3L] \left( 3 + 2 \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} \right) + [H^+] \end{array} \right.$$

A questo punto si hanno le due equazioni nelle incognite  $[H_3L]$  e  $[H^+]$ , ricaviamo  $[H_3L]$  dalla prima in funzione della sola variabile  $[H^+]$ .

$$[H_3L] = \frac{[H_3L]_T}{\left( 1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3} \right)}$$

# Acidi triprotici

$$\left\{ \begin{aligned} [H_3L] &= \frac{[H_3L]_T}{\left(1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3}\right)} \\ [H]_T &= [H_3L] \left(3 + 2 \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2}\right) + [H^+] \end{aligned} \right.$$

Sostituendo  $[H_3L]$  nella seconda si ottiene una equazione di quarto grado nella incognita  $[H^+]$ , che può essere risolta solo con metodi numerici.

$$[H]_T = \frac{[H_3L]_T}{\left(1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3}\right)} \left(3 + 2 \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2}\right) + [H^+]$$

# Acidi triprotici

Ricaviamo il rapporto  $\frac{[H_3L]}{[H_3L]_T}$  che rappresenta la frazione di acido nella sua forma totalmente protonata.

$$[H_3L] = \frac{[H_3L]_T}{\left(1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3}\right)} \quad \frac{[H_3L]}{[H_3L]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3}\right)}$$

Come si vede dall'equazione, la frazione molare della specie indissociata è funzione della sola concentrazione del protone libero.

Calcolando questa frazione in funzione della concentrazione di  $[H^+]$  si può ottenere il grafico di distribuzione in funzione del pH.

# Acidi triprotici

$$\frac{[H_3L]}{[H_3L]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3}\right)}$$

$$[H_2L^-] = \frac{\beta_{d1}[H_3L]}{[H^+]}$$

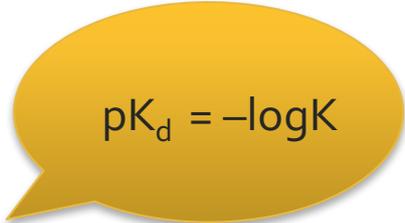
$$[HL^{2-}] = \frac{\beta_{d2}[H_3L]}{[H^+]^2}$$

$$[L^{3-}] = \frac{\beta_{d3}[H_3L]}{[H^+]^3}$$

Dai valori di questo rapporto si possono ottenere i valori delle frazioni di tutte le specie.

# Diagramma di distribuzione

GRAFICO EXCEL


$$pK_d = -\log K$$

Abbiamo un acido triprotico caratterizzato da tre costanti  $pK_{d1}$  3,  $pK_{d2}$  6,  $pK_{d3}$  9 e quindi da  $p\beta_{d1}$  3,  $p\beta_{d2}$  9,  $p\beta_{d3}$  18\*.

Facendo variare in modo continuo il pH, calcoliamo la frazione molare della specie indissociata.

Da questo rapporto si possono ottenere i valori delle frazioni di tutte le altre specie.

\* Ricordare: le costanti cumulative sono uguali al prodotto delle costanti parziali. Quando si passa ai logaritmi vale la relazione  $p\beta_{dn} = pK_{d1} + pK_{d2} + \dots + pK_{dn}$



# Diagramma di distribuzione

## GRAFICO EXCEL

Una volta costruita la formula per le concentrazioni di  $H^+$ , si prepara la colonna per la frazione molare

$$\frac{[H_3L]}{[H_3L]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3}\right)}$$

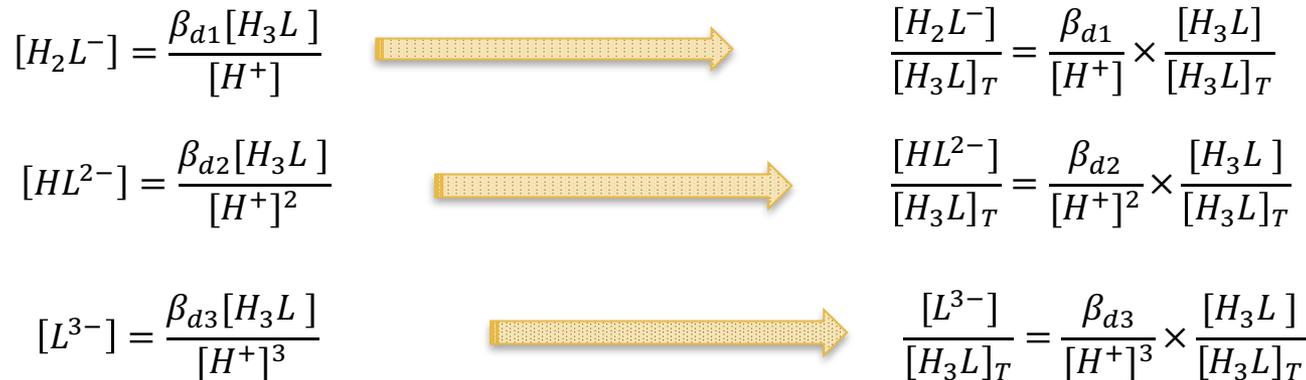
$$pK_{d1} 3, pK_{d2} 6, pK_{d3} 9 \longrightarrow p\beta_{d1} 3, p\beta_{d2} 9, p\beta_{d3} 18$$

pH	Frazione	[H <sup>+</sup> ]
1,1	0,98756711	0,07943282
1,2	0,98439809	0,06309573
1,3	0,98043731	0,05011872
1,4	0,97549603	0,03981072
1,5	0,96934563	0,03162278
1,6	0,96171203	0,02511886
1,7	0,952271	0,01995262
1,8	0,94064553	0,01584893

# Diagramma di distribuzione

$$\frac{[H_3L]}{[H_3L]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3}\right)}$$

Consideriamo le altre specie. Dividendo ambo i membri delle equazioni seguenti per  $[H_3L]_T$  si ottengono le concentrazioni relative (frazioni molari) per tutte le altre specie





# Diagramma di distribuzione

$$\frac{[H_3L]}{[H_3L]_T} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\beta_{d1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{d3}}{[H^+]^3}\right)} \quad p\beta_{d2} \ 9$$

Calcoliamo le frazioni molari delle diverse specie.

$$\frac{[HL^{2-}]}{[H_3L]_T} = \frac{\beta_{d2}}{[H^+]^2} \times \frac{[H_3L]}{[H_3L]_T}$$

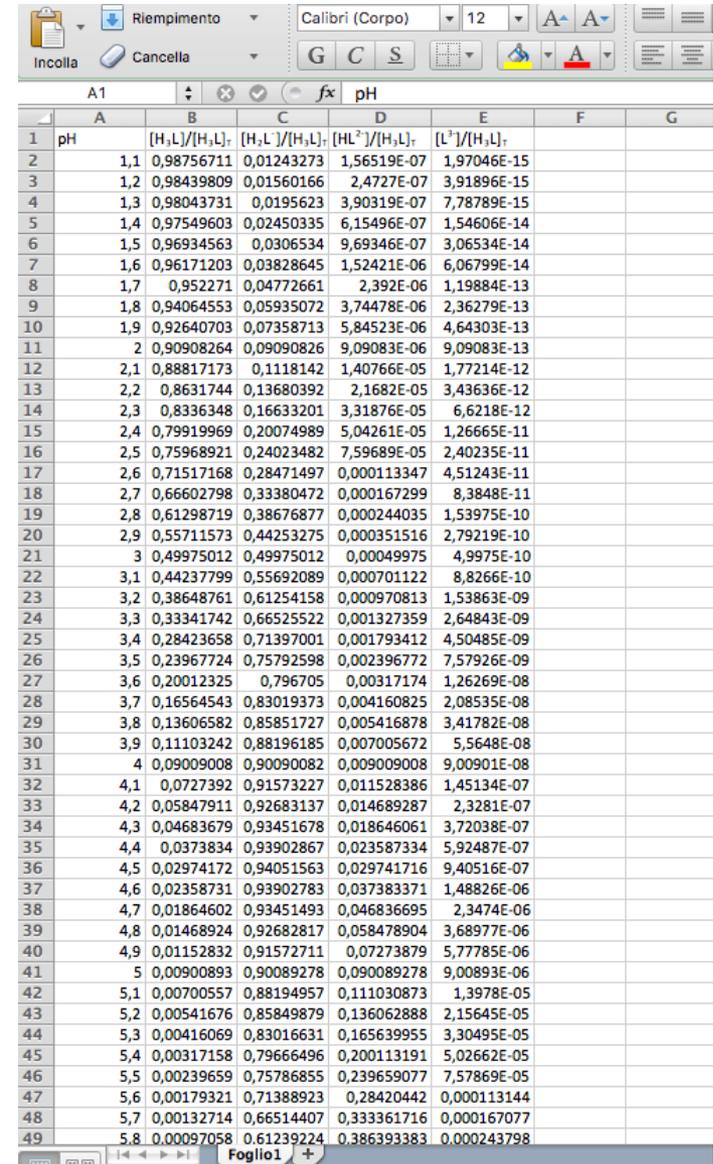
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
pH	$[H_3L]/[H_3L]_T$	$[H_2L^-]/[H_3L]_T$	$[HL^{2-}]/[H_3L]_T$						$[H^+]$	
1,1	0,98756711	0,01243273	1,56519E-07						0,07943282	
1,2	0,98439809								0,06309573	
1,3	0,98043731								0,05011872	
1,4	0,97549603								0,03981072	
1,5	0,96934563								0,03162278	
1,6	0,96171203								0,02511886	
1,7	0,952271								0,01995262	
1,8	0,94064553								0,01584893	
1,9	0,92640703								0,01258925	



# Diagramma di distribuzione

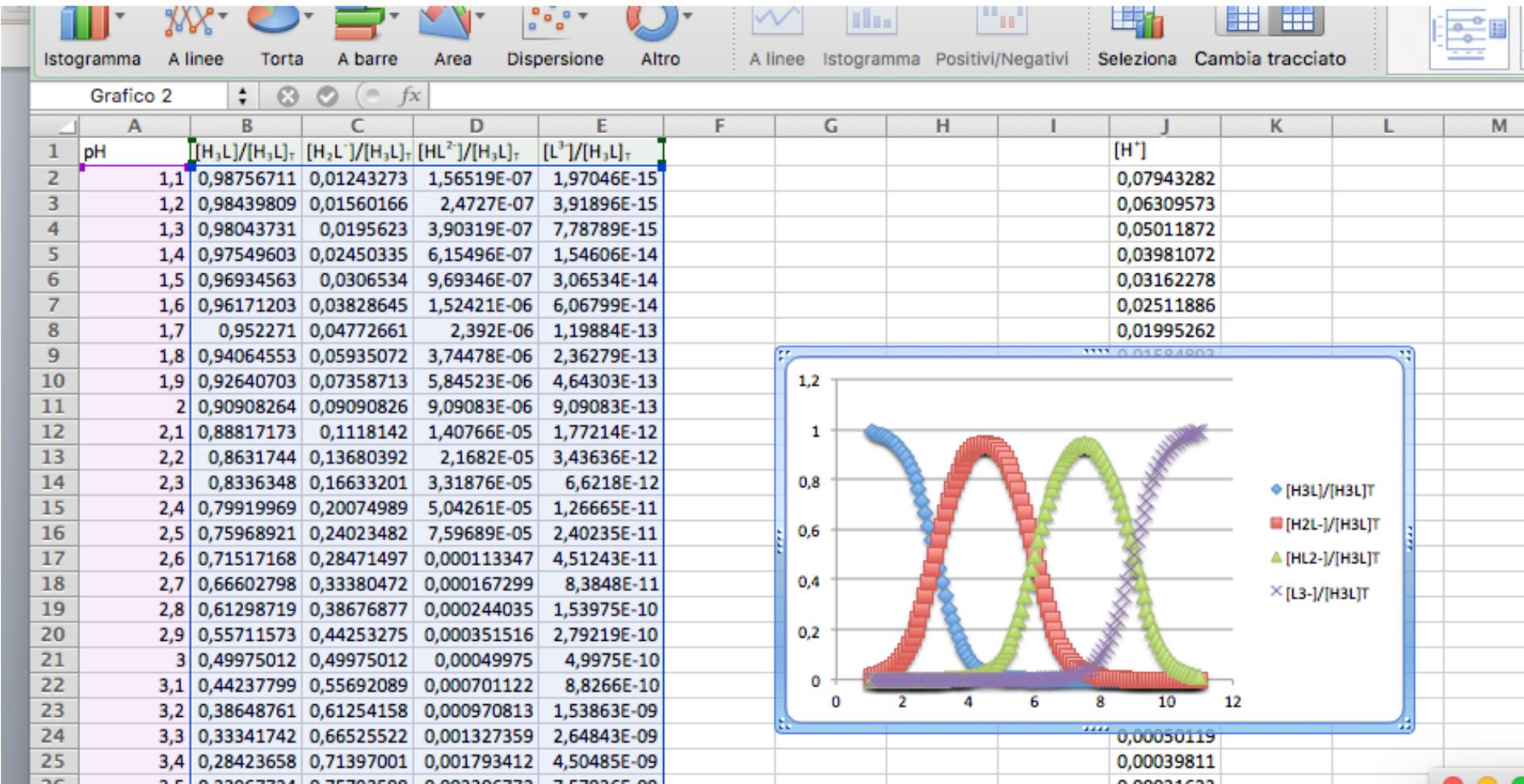
Una volta calcolate le concentrazioni relative per tutte le specie si costruisce il grafico di distribuzione o di speciazione.

Selezionare la colonna dei pH (asse delle x) e le altre colonne con le concentrazioni relative e scegliere il tipo di grafico desiderato.

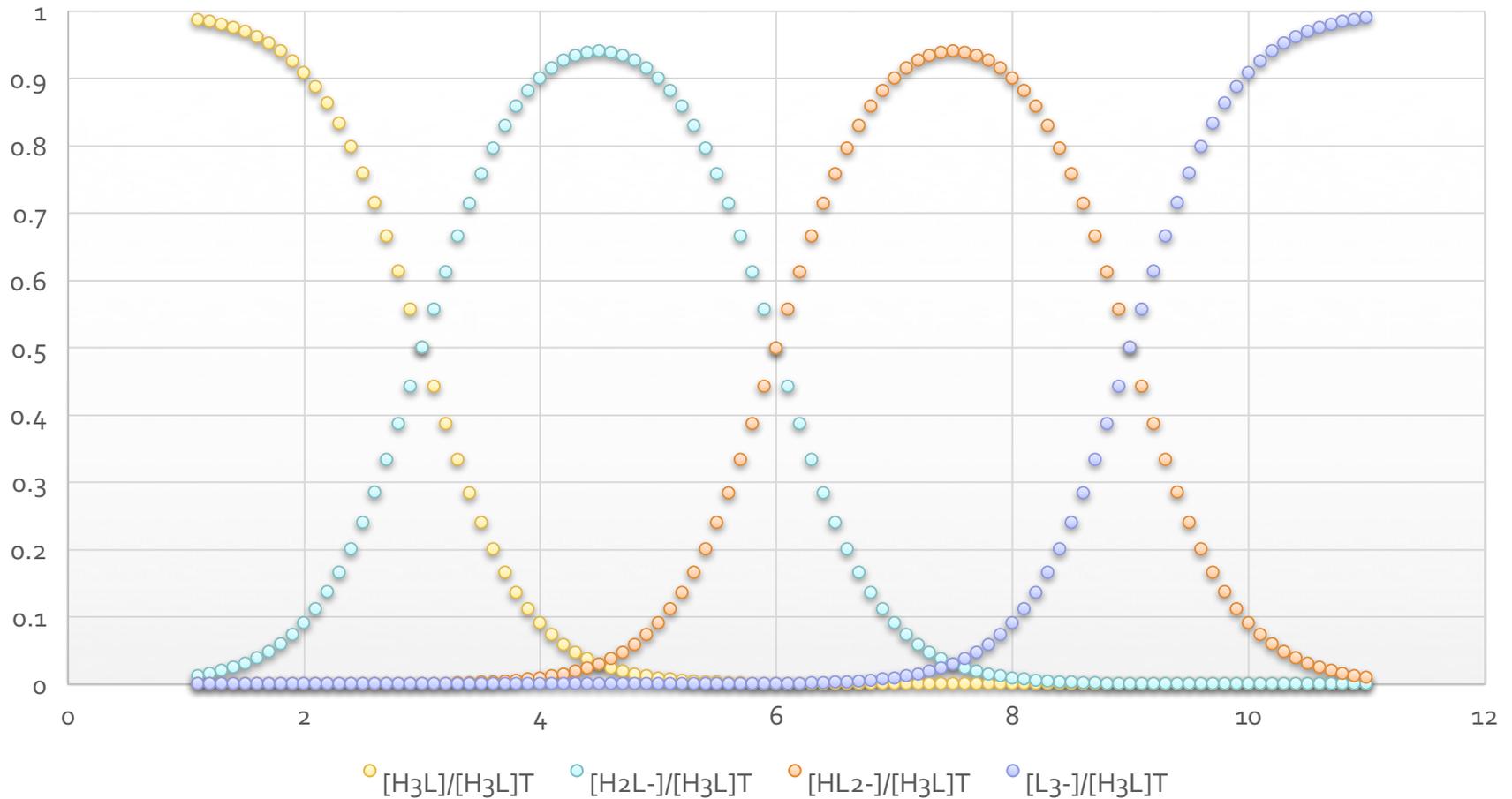


A1	A	B	C	D	E	F	G
	pH	$[H_2L]/[H_2L]_T$	$[HL]/[H_2L]_T$	$[L]/[H_2L]_T$	$[L^2]/[H_2L]_T$		
1							
2	1,1	0,98756711	0,01243273	1,56519E-07	1,97046E-15		
3	1,2	0,98439809	0,01560166	2,4727E-07	3,91896E-15		
4	1,3	0,98043731	0,0195623	3,90319E-07	7,78789E-15		
5	1,4	0,97549603	0,02450335	6,15496E-07	1,54606E-14		
6	1,5	0,96934563	0,0306534	9,69346E-07	3,06534E-14		
7	1,6	0,96171203	0,03828645	1,52421E-06	6,06799E-14		
8	1,7	0,952271	0,04772661	2,392E-06	1,19884E-13		
9	1,8	0,94064553	0,05935072	3,74478E-06	2,36279E-13		
10	1,9	0,92640703	0,07358713	5,84523E-06	4,64303E-13		
11	2	0,90908264	0,09090826	9,09083E-06	9,09083E-13		
12	2,1	0,88817173	0,1118142	1,40766E-05	1,77214E-12		
13	2,2	0,8631744	0,13680392	2,1682E-05	3,43636E-12		
14	2,3	0,8336348	0,16633201	3,31876E-05	6,6218E-12		
15	2,4	0,79919969	0,20074989	5,04261E-05	1,26665E-11		
16	2,5	0,75968921	0,24023482	7,59689E-05	2,40235E-11		
17	2,6	0,71517168	0,28471497	0,000113347	4,51243E-11		
18	2,7	0,66602798	0,33380472	0,000167299	8,3848E-11		
19	2,8	0,61298719	0,38676877	0,000244035	1,53975E-10		
20	2,9	0,55711573	0,44253275	0,000351516	2,79219E-10		
21	3	0,49975012	0,49975012	0,00049975	4,9975E-10		
22	3,1	0,44237799	0,55692089	0,000701122	8,8266E-10		
23	3,2	0,38648761	0,61254158	0,000970813	1,53863E-09		
24	3,3	0,33341742	0,66525522	0,001327359	2,64843E-09		
25	3,4	0,28423658	0,71397001	0,001793412	4,50485E-09		
26	3,5	0,23967724	0,75792598	0,002396772	7,57926E-09		
27	3,6	0,20012325	0,796705	0,00317174	1,26269E-08		
28	3,7	0,16564543	0,83019373	0,004160825	2,08535E-08		
29	3,8	0,13606582	0,85851727	0,005416878	3,41782E-08		
30	3,9	0,11103242	0,88196185	0,007005672	5,5648E-08		
31	4	0,09009008	0,90090082	0,009009008	9,00901E-08		
32	4,1	0,0727392	0,91573227	0,011528386	1,45134E-07		
33	4,2	0,05847911	0,92683137	0,014689287	2,3281E-07		
34	4,3	0,04683679	0,93451678	0,018646061	3,72038E-07		
35	4,4	0,0373834	0,93902867	0,023587334	5,92487E-07		
36	4,5	0,02974172	0,94051563	0,029741716	9,40516E-07		
37	4,6	0,02358731	0,93902783	0,037383371	1,48826E-06		
38	4,7	0,01864602	0,93451493	0,046836695	2,3474E-06		
39	4,8	0,01468924	0,92682817	0,058478904	3,68977E-06		
40	4,9	0,01152832	0,91572711	0,07273879	5,77785E-06		
41	5	0,00900893	0,90089278	0,090089278	9,00893E-06		
42	5,1	0,00700557	0,88194957	0,111030873	1,3978E-05		
43	5,2	0,00541676	0,85849879	0,136062888	2,15645E-05		
44	5,3	0,00416069	0,83016631	0,165639955	3,30495E-05		
45	5,4	0,00317158	0,79666496	0,200113191	5,02662E-05		
46	5,5	0,00239659	0,75786855	0,239659077	7,57869E-05		
47	5,6	0,00179321	0,71388923	0,28420442	0,000113144		
48	5,7	0,00132714	0,66514407	0,333361716	0,000167077		
49	5,8	0,00097058	0,61239224	0,386393383	0,000243798		

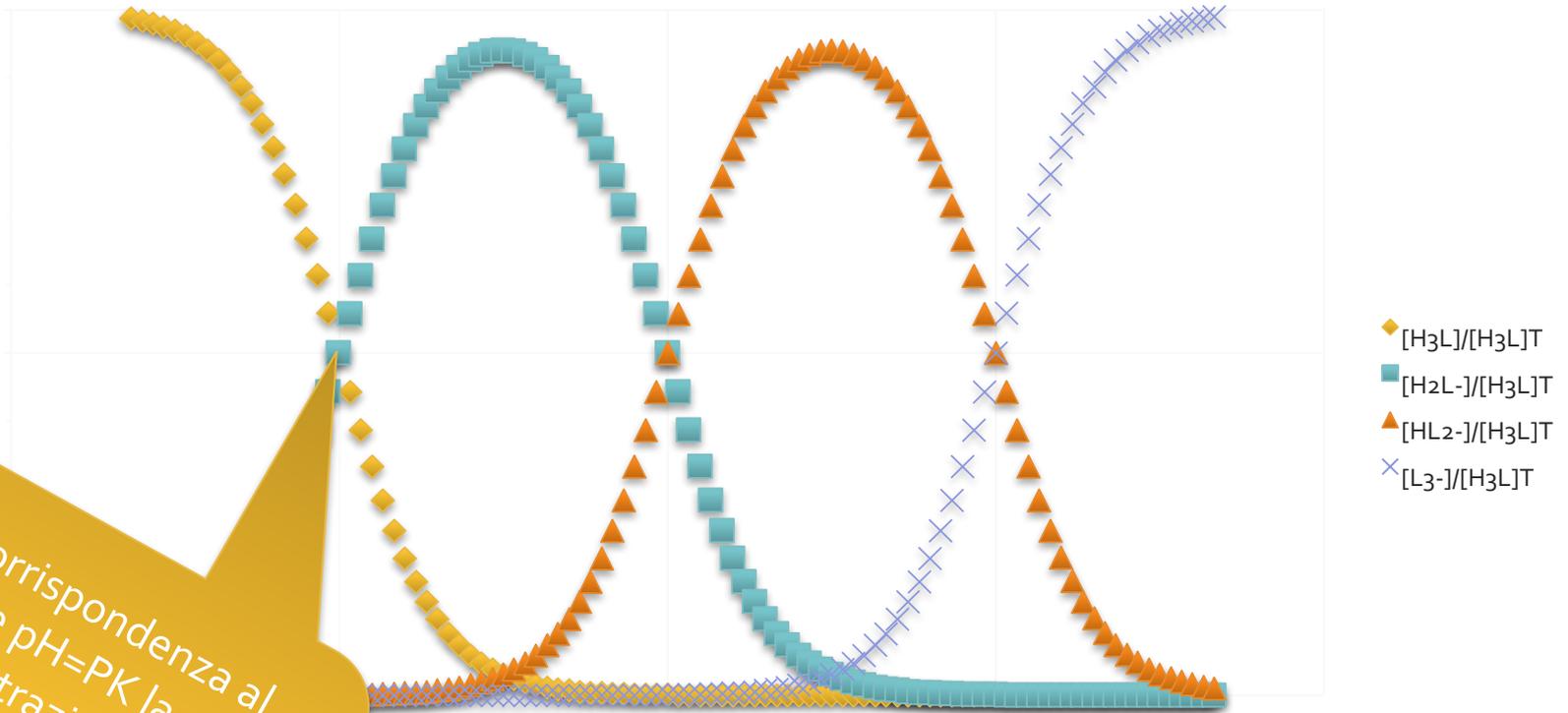
# Diagramma di distribuzione



# Grafico di distribuzione



# Grafico di distribuzione



in corrispondenza al  
valore  $pH=pK$  la  
concentrazione delle  
due specie interessate  
è uguale

Home Inserisci Layout di pagina Formule Dati Revisione Visualizza

Calibri (Corpo) 12 A A

G C S

Testo a capo

Unisci e centra

RADQ ✗ ✓  $f_x$  | =B2

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	erie 1	pK1	pK2	pK3	pBeta1	pBeta2	pBeta3	Beta1	Beta2
2	erie 2	3	6	9	=B2				
3	erie 3								
4									
5	H	[H+]	[H3A]/[H3A]T	[H2A]/[H3A]T	[H3A]/[HA]T	[H3A]/[A3-]T			
6	1.1	0.07943282							
7	1.2	0.06309573							
8	1.3	0.05011872							
9	1.4	0.03981072							
10	1.5	0.03162278							
11	1.6	0.02511886							
12	1.7	0.01995262							





 Incolla
 
 Calibri (Corpo) 12
 










C7  $f_x = 1/(1+\$H\$2/\$B7+\$I\$2/\$B7^2+\$J\$2/\$B7^3)$

	A	B	C	D	E	F
2	Serie 1	3	6	9	3	9
3	Serie 2				0	0
4	Serie 3				0	0
5						
6	pH	[H]	[H3A]/[H3A]T	[H2A]/[H3A]	[HA]/[H3A]T	[A]/[H3A]T
7	1.1	0.07932	0.98756711			
8	1.2	0.06309573	0.984398094			
9	1.3	0.05011872	0.980437313			
10	1.4	0.03981072	0.975496032			
11	1.5	0.03162278	0.96934563			
12	1.6	0.02511886	0.96171203			