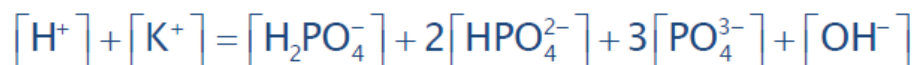


Il **trattamento sistematico dell'equilibrio** consente di trattare qualsiasi tipo di equilibrio chimico. Il procedimento di base consiste nello scrivere tante equazioni quante sono le incognite del problema. Le equazioni si ottengono a partire da tutte le condizioni di equilibrio chimico in gioco, cui si aggiungono il bilancio di carica e il bilancio di massa.

Il **bilancio di carica** trae il proprio fondamento teorico dal fatto che qualunque soluzione è elettricamente neutra, *i.e.* la somma delle cariche positive è uguale alla somma delle cariche negative. Ad esempio, in una soluzione di K_3PO_4 , il bilancio di carica sarà:

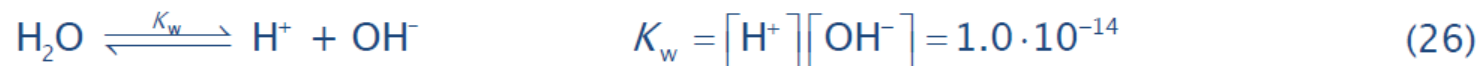
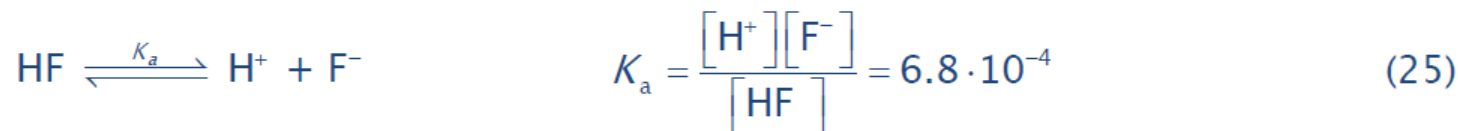
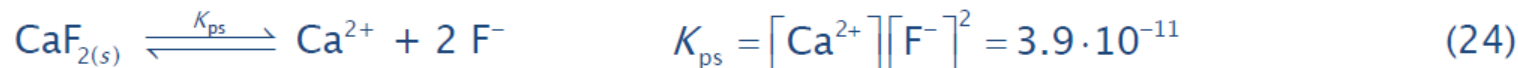


Il **bilancio di massa** ha la sua origine nella legge di conservazione della materia, e impone che la quantità delle specie in soluzione contenenti un determinato atomo (o gruppo di atomi) deve essere uguale alla quantità di atomi (o gruppi di atomi) originariamente introdotti in soluzione. Nell'esempio della soluzione di K_3PO_4 , il bilancio di massa sarà:



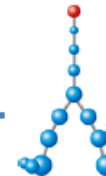


Vediamo un esempio pratico di applicazione del trattamento sistematico dell'equilibrio: la solubilità di CaF_2 . Gli equilibri che ci interessano sono:



$$\text{bilancio di carica:} \quad [\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] + [\text{OH}^-] \quad (27)$$

$$\text{bilancio di massa:} \quad 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad (28)$$



Dall'equazione (25) si ricava che

$$[\text{HF}] = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_a}$$

Sostituendo nell'equazione (28):

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_a} + [\text{F}^-] = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)[\text{F}^-]$$

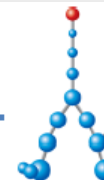
$$[\text{F}^-] = \frac{2[\text{Ca}^{2+}]}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)} \quad (29)$$

$$[\text{HF}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \frac{2[\text{Ca}^{2+}]}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)} = \frac{2[\text{Ca}^{2+}][\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (30)$$

Sostituendo nell'equazione (24):

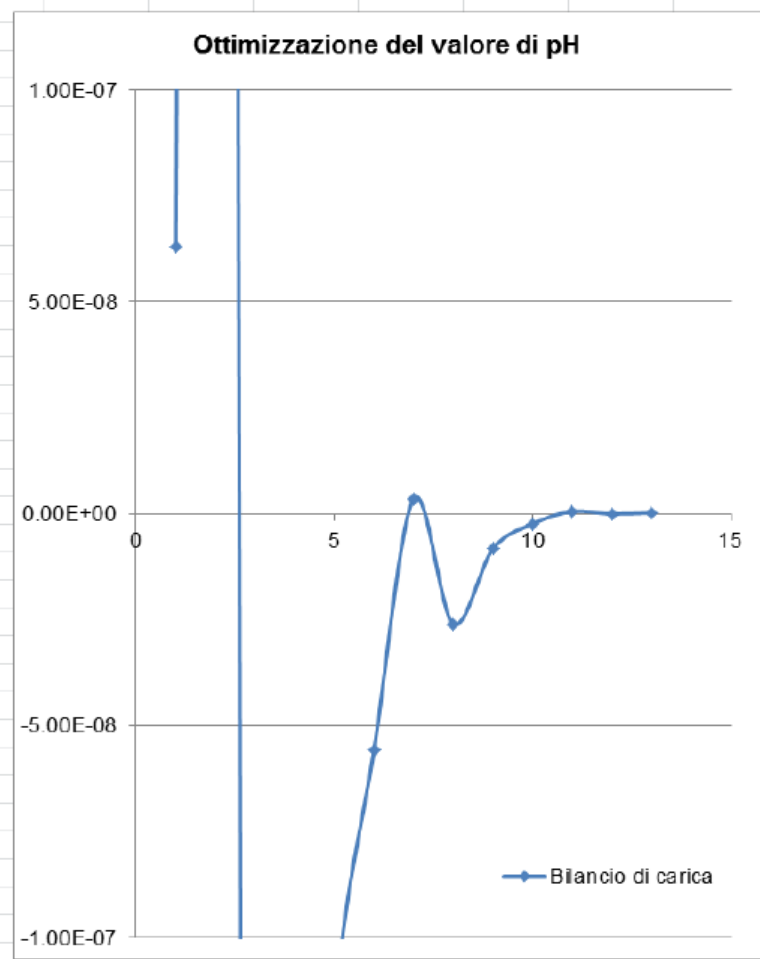
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \frac{4[\text{Ca}^{2+}]^2}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)^2} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]^3 = \frac{K_{ps}}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)^2$$

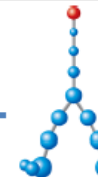
$$[\text{Ca}^{2+}] = \left(\frac{K_{ps}}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)^2 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (31)$$



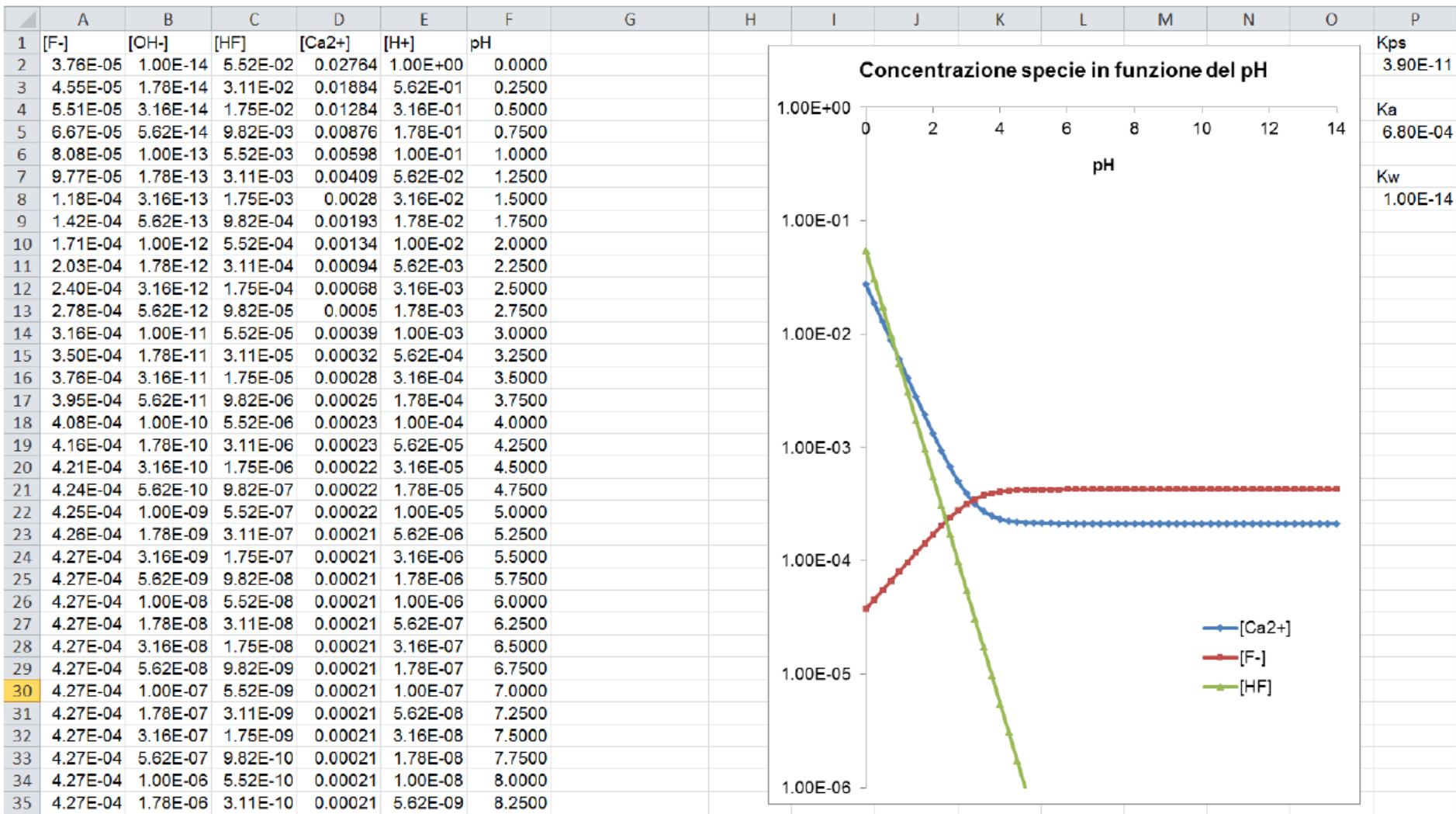
Le equazioni (29)–(31) consentono di ricavare la concentrazione di tutte le specie in funzione del pH; troveremo quindi il valore del pH, da cui la concentrazione delle varie specie, per **approssimazioni successive** con uno *spreadsheet*, imponendo come condizione che sia soddisfatto il bilancio di carica:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	[F ⁻]	[OH ⁻]	[HF]	[Ca ²⁺]	[H ⁺]	pH	Bilancio di carica									Kps
2	4.27E-04	1.00E-07	6.28E-08	0.000214	1.00E-07	7.0000	6.28E-08									3.90E-11
3	4.27E-04	1.00E-08	6.28E-07	0.000214	1.00E-06	6.0000	1.62E-06									Ka
4	4.27E-04	1.00E-06	6.28E-09	0.000214	1.00E-08	8.0000	-9.84E-07									6.80E-04
5	4.27E-04	3.16E-07	1.99E-08	0.000214	3.16E-08	7.5000	-2.65E-07									Kw
6	4.27E-04	2.00E-07	3.15E-08	0.000214	5.01E-08	7.3000	-1.18E-07									1.00E-14
7	4.27E-04	1.58E-07	3.96E-08	0.000214	6.31E-08	7.2000	-5.57E-08									
8	4.27E-04	1.26E-07	4.99E-08	0.000214	7.94E-08	7.1000	3.45E-09									
9	4.27E-04	1.41E-07	4.45E-08	0.000214	7.08E-08	7.1500	-2.60E-08									
10	4.27E-04	1.32E-07	4.77E-08	0.000214	7.59E-08	7.1200	-8.31E-09									
11	4.27E-04	1.29E-07	4.88E-08	0.000214	7.76E-08	7.1100	-2.43E-09									
12	4.27E-04	1.27E-07	4.93E-08	0.000214	7.85E-08	7.1050	5.10E-10									
13	4.27E-04	1.28E-07	4.92E-08	0.000214	7.83E-08	7.1060	-7.74E-11									
14	4.27E-04	1.27E-07	4.93E-08	0.000214	7.84E-08	7.1055	2.16E-10									
15																
16																
17																
18	A2 = 2*\$D2/(1+\$E2/\$P\$8)															
19	B2 = \$P\$8/\$E21															
20	C2 = \$A\$2*\$E\$2/\$P\$5															
21	D2 = (\$P\$2/4*((1+\$E2/\$P\$5)^2))^(1/3)															
22	E2 = 10^(-\$F2)															
23	G2 = 2*\$D2+\$E2-\$A2-\$B2															
24																
25																
26																
27																
28																
29																
30																
31																
32																
33																
34																
35																



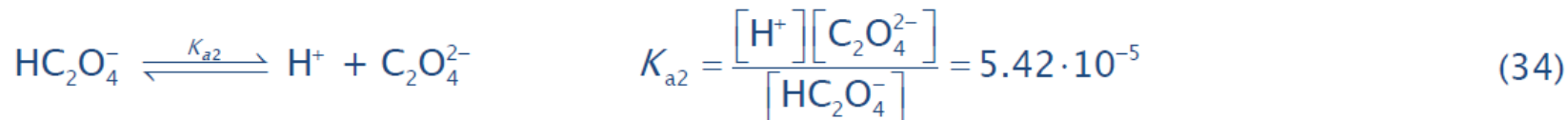
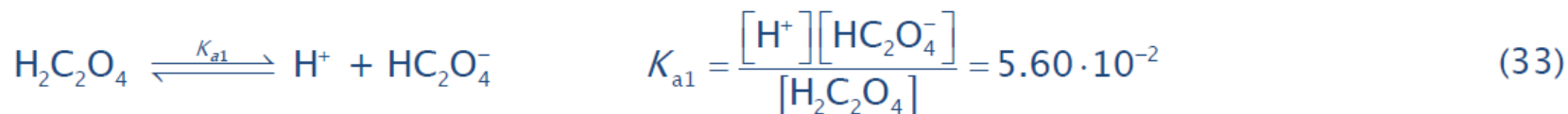
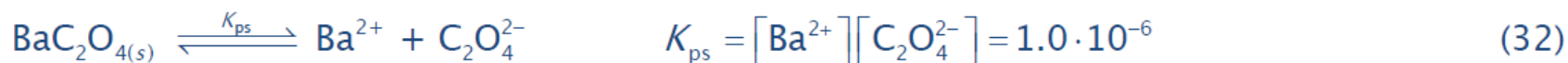


Lo stesso *spreadsheet* utilizzato prima consente di monitorare le concentrazioni delle diverse specie in soluzione in funzione del pH; sapete giustificare l'andamento delle curve?



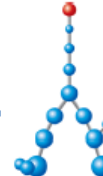


Un caso leggermente più complesso è rappresentato dalla solubilità di BaC_2O_4 (bario ossalato), poiché l'acido ossalico è un acido diprotico. Gli equilibri che ci interessano allora sono:



$$\text{bilancio di carica:} \quad [\text{H}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}] = 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-] \quad (36)$$

$$\text{bilancio di massa:} \quad [\text{Ba}^{2+}] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (37)$$



Dall'equazione (34) si ricava che

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (38)$$

Dall'equazione (33) si ricava che

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (39)$$

Sostituendo nell'equazione (37):

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \\ &= \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 1 \right) [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 1} [\text{Ba}^{2+}] \end{aligned} \quad (40)$$

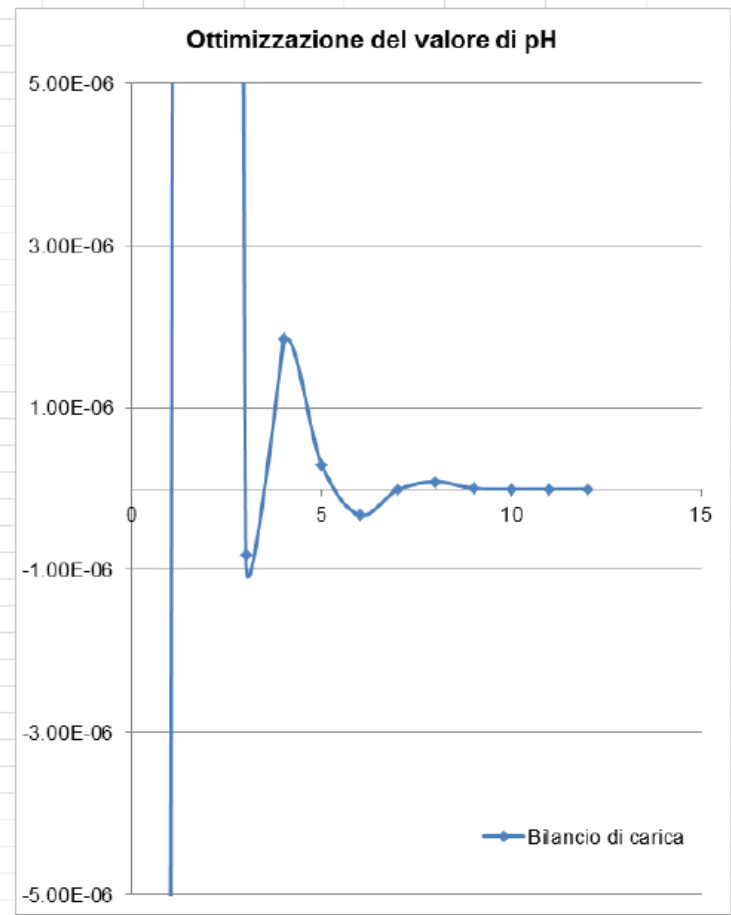
Sostituendo nell'equazione (32):

$$\begin{aligned} K_{ps} &= \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 1} [\text{Ba}^{2+}]^2 \\ [\text{Ba}^{2+}] &= \sqrt{K_{ps} \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 1 \right)} \end{aligned} \quad (41)$$



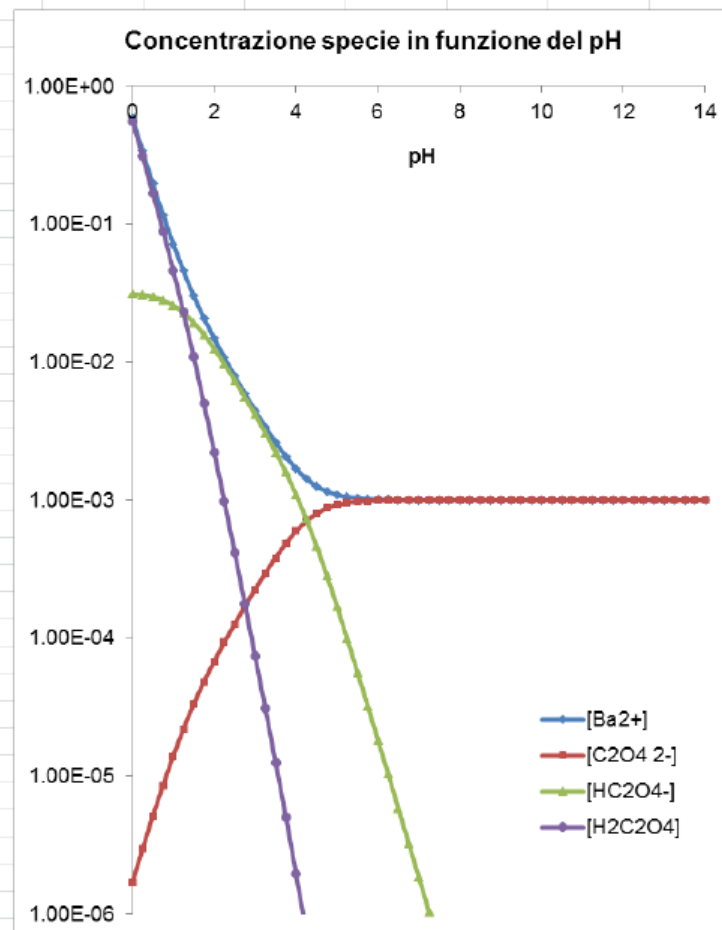
Come nel caso di CaF_2 , le equazioni (38)-(41) consentono di ricavare la concentrazione di tutte le specie in funzione del pH; ripetendo l'operazione di ottimizzazione del pH:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	[C2O4 2-]	[HC2O4 -]	[OH-]	[H2C2O4]	[Ba2+]	[H+]	pH	Bilancio di carica									Kps
2	1.00E-03	1.85E-08	1.00E-05	3.29E-16	0.001	1.00E-09	9.0000	-9.98E-06									1.00E-06
3	9.19E-04	1.70E-04	1.00E-09	3.03E-08	0.001088	1.00E-05	5.0000	1.80E-04									Ka1
4	1.00E-03	1.84E-07	1.00E-06	3.29E-14	0.001	1.00E-08	8.0000	-8.06E-07									5.60E-02
5	9.99E-04	1.84E-06	1.00E-07	3.29E-12	0.001001	1.00E-07	7.0000	1.84E-06									Ka2
6	1.00E-03	5.83E-07	3.16E-07	3.29E-13	0.001	3.16E-08	7.5000	2.99E-07									5.42E-05
7	1.00E-03	2.92E-07	6.31E-07	8.27E-14	0.001	1.58E-08	7.8000	-3.23E-07									Kw
8	1.00E-03	4.13E-07	4.47E-07	1.65E-13	0.001	2.24E-08	7.6500	-1.13E-08									1.00E-14
9	1.00E-03	4.63E-07	3.98E-07	2.08E-13	0.001	2.51E-08	7.6000	9.04E-08									
10	1.00E-03	4.23E-07	4.37E-07	1.73E-13	0.001	2.29E-08	7.6400	8.97E-09									
11	1.00E-03	4.18E-07	4.42E-07	1.69E-13	0.001	2.26E-08	7.6450	-1.18E-09									
12	1.00E-03	4.19E-07	4.41E-07	1.70E-13	0.001	2.27E-08	7.6440	8.51E-10									
13	1.00E-03	4.18E-07	4.41E-07	1.69E-13	0.001	2.27E-08	7.6445	-1.65E-10									
14																	
15																	
16																	
17																	
18	A2 = \$E2/(\$F2^2/(\$Q\$5*\$Q\$8)+\$F2/\$Q\$8+1)																
19	B2 = \$F2/\$Q\$8*\$A2																
20	C2 = \$Q\$11/\$F2																
21	D2 = \$F2^2/(\$Q\$5*\$Q\$8)*\$A2																
22	E2 = SQRT(\$Q\$2*(\$F2^2/(\$Q\$5*\$Q\$8)+\$F2/\$Q\$8+1))																
23	F2 = 10^(-\$G2)																
24	H2 = 2*\$E2+\$F2-2*\$A2-\$B2-\$C2																
25																	
26																	
27																	
28																	
29																	
30																	
31																	
32																	
33																	
34																	
35																	



Come prima, possiamo riportare in un grafico le concentrazioni delle diverse specie in soluzione in funzione del pH; sapete giustificare l'andamento delle curve?

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	[C2O4 2-]	[HC2O4-]	[OH-]	[H2C2O4]	[Ba2+]	[H+]	pH										Kps
2	1.70E-06	3.13E-02	1.00E-14	5.59E-01	0.58985	1.00E+00	0.0000										1.00E-06
3	2.95E-06	3.07E-02	1.78E-14	3.08E-01	0.33847	5.62E-01	0.2500										Ka1
4	5.08E-06	2.96E-02	3.16E-14	1.67E-01	0.19693	3.16E-01	0.5000										5.60E-02
5	8.54E-06	2.80E-02	5.62E-14	8.90E-02	0.11705	1.78E-01	0.7500										Ka2
6	1.39E-05	2.57E-02	1.00E-13	4.60E-02	0.0717	1.00E-01	1.0000										5.42E-05
7	2.19E-05	2.27E-02	1.78E-13	2.28E-02	0.04561	5.62E-02	1.2500										Kw
8	3.31E-05	1.93E-02	3.16E-13	1.09E-02	0.03023	3.16E-02	1.5000										1.00E-14
9	4.80E-05	1.58E-02	5.62E-13	5.01E-03	0.02082	1.78E-02	1.7500										
10	6.77E-05	1.25E-02	1.00E-12	2.23E-03	0.01478	1.00E-02	2.0000										
11	9.32E-05	9.67E-03	1.78E-12	9.71E-04	0.01073	5.62E-03	2.2500										
12	1.26E-04	7.37E-03	3.16E-12	4.16E-04	0.00791	3.16E-03	2.5000										
13	1.69E-04	5.56E-03	5.62E-12	1.76E-04	0.0059	1.78E-03	2.7500										
14	2.25E-04	4.15E-03	1.00E-11	7.41E-05	0.00445	1.00E-03	3.0000										
15	2.95E-04	3.06E-03	1.78E-11	3.08E-05	0.00339	5.62E-04	3.2500										
16	3.82E-04	2.23E-03	3.16E-11	1.26E-05	0.00262	3.16E-04	3.5000										
17	4.83E-04	1.58E-03	5.62E-11	5.03E-06	0.00207	1.78E-04	3.7500										
18	5.93E-04	1.09E-03	1.00E-10	1.95E-06	0.00169	1.00E-04	4.0000										
19	7.00E-04	7.27E-04	1.78E-10	7.30E-07	0.00143	5.62E-05	4.2500										
20	7.95E-04	4.64E-04	3.16E-10	2.62E-07	0.00126	3.16E-05	4.5000										
21	8.68E-04	2.85E-04	5.62E-10	9.04E-08	0.00115	1.78E-05	4.7500										
22	9.19E-04	1.70E-04	1.00E-09	3.03E-08	0.00109	1.00E-05	5.0000										
23	9.52E-04	9.88E-05	1.78E-09	9.92E-09	0.00105	5.62E-06	5.2500										
24	9.72E-04	5.67E-05	3.16E-09	3.20E-09	0.00103	3.16E-06	5.5000										
25	9.84E-04	3.23E-05	5.62E-09	1.03E-09	0.00102	1.78E-06	5.7500										
26	9.91E-04	1.83E-05	1.00E-08	3.26E-10	0.00101	1.00E-06	6.0000										
27	9.95E-04	1.03E-05	1.78E-08	1.04E-10	0.00101	5.62E-07	6.2500										
28	9.97E-04	5.82E-06	3.16E-08	3.29E-11	0.001	3.16E-07	6.5000										
29	9.98E-04	3.28E-06	5.62E-08	1.04E-11	0.001	1.78E-07	6.7500										
30	9.99E-04	1.84E-06	1.00E-07	3.29E-12	0.001	1.00E-07	7.0000										
31	9.99E-04	1.04E-06	1.78E-07	1.04E-12	0.001	5.62E-08	7.2500										
32	1.00E-03	5.83E-07	3.16E-07	3.29E-13	0.001	3.16E-08	7.5000										
33	1.00E-03	3.28E-07	5.62E-07	1.04E-13	0.001	1.78E-08	7.7500										
34	1.00E-03	1.84E-07	1.00E-06	3.29E-14	0.001	1.00E-08	8.0000										
35	1.00E-03	1.04E-07	1.78E-06	1.04E-14	0.001	5.62E-09	8.2500										





Per trovare il pH di una soluzione di HCl 0.1 M, in base a ciò che si è descritto in precedenza, imposteremo soltanto il bilancio di carica e l'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua, dal momento che l'equilibrio di dissociazione è completamente spostato a destra, essendo HCl un acido forte:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

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

da cui, moltiplicando entrambi i membri per $[\text{H}^+]$ e riarrangiando si ottiene:

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{Cl}^-][\text{H}^+] - K_w = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{Cl}^-] \pm \sqrt{[\text{Cl}^-]^2 + 4K_w}}{2} \quad (42)$$

Se $[\text{Cl}^-]^2 \gg 4K_w$, l'equazione (42) si riduce (scartando la soluzione $[\text{H}^+] = 0$, che è palesemente in contraddizione con il fatto che abbiamo preparato una soluzione di HCl 0.1 M) a $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$.

Nell'esempio sopra $0.01 \gg 4 \cdot 10^{-14}$, quindi l'approssimazione è legittima e possiamo concludere che $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.01 \text{ M}$



Se invece vogliamo calcolare il pH di una soluzione di HCl piuttosto diluita ($1.0 \cdot 10^{-8}$ – $1.0 \cdot 10^{-6}$ M), dal momento che non è più verificata la condizione $[Cl^-]^2 \gg 4K_w$, occorre risolvere l'equazione di secondo grado (42). Ad esempio, se la concentrazione di HCl è $1.0 \cdot 10^{-6}$ M

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{[Cl^-] \pm \sqrt{[Cl^-]^2 + 4K_w}}{2} = \frac{1.0 \cdot 10^{-6} \pm \sqrt{1.0 \cdot 10^{-12} + 4.0 \cdot 10^{-14}}}{2} = \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-6} \pm 1.02 \cdot 10^{-6}}{2} = 1.01 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

scartando ovviamente la soluzione negativa. Potreste obiettare: "ma con l'approssimazione avrei trovato $1.0 \cdot 10^{-6}$ M, non è una differenza significativa, considerando la precisione delle costanti di equilibrio!". Sostanzialmente vero, ma facciamo l'esempio che la concentrazione di HCl sia $1.0 \cdot 10^{-8}$ M. In questo caso con l'approssimazione avreste concluso che $[H^+] = [Cl^-] = 1.0 \cdot 10^{-8}$ M, corrispondente addirittura a un pH = 8, cioè basico! Chiaramente è assurdo pensare che per aggiunta di un acido, per quanto diluito, si possa ottenere una soluzione basica. Risolvendo l'equazione di secondo grado si ottiene invece:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{[Cl^-] \pm \sqrt{[Cl^-]^2 + 4K_w}}{2} = \frac{1.0 \cdot 10^{-8} \pm \sqrt{1.0 \cdot 10^{-16} + 4.0 \cdot 10^{-14}}}{2} = \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-8} \pm 2.00 \cdot 10^{-7}}{2} = 1.05 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

pari a un pH di 6.98, ossia appena sotto la neutralità, ma acido, come era logico aspettarsi.



Chiaro che quanto appena esposto vale anche nel caso in cui, anziché un acido forte, si usi una **base forte** come NaOH 0.01 M:

$$[H^+][OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + [Na^+]$$

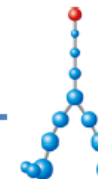
da cui, moltiplicando entrambi i membri per $[OH^-]$ e riarrangiando si ottiene:

$$[OH^-]^2 - [Na^+][OH^-] - K_w = 0$$

$$[OH^-] = \frac{[Na^+] \pm \sqrt{[Na^+]^2 + 4K_w}}{2} \quad (43)$$

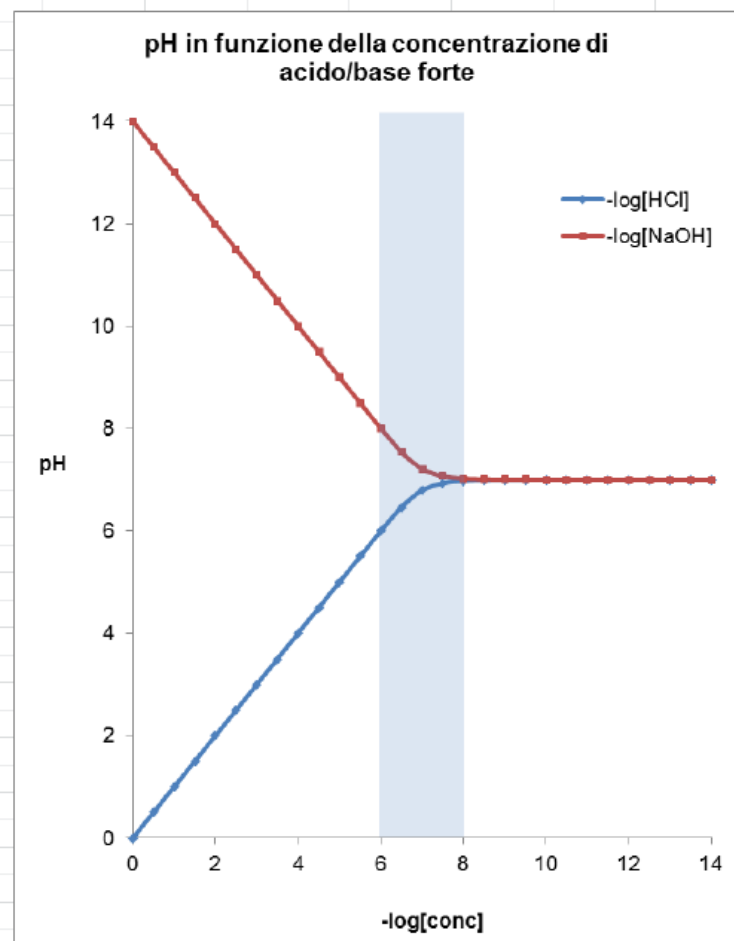
Se $[Na^+]^2 \gg 4K_w$, l'equazione (43) si riduce (scartando come prima la soluzione $[OH^-] = 0$) a $[OH^-] = [Na^+]$.

Nell'esempio sopra $0.01 \gg 4 \cdot 10^{-14}$, quindi l'approssimazione è legittima e possiamo concludere che $[OH^-] = [Na^+] = 0.01$ M, altrimenti come per HCl si sarebbe dovuta risolvere l'equazione di secondo grado completa (43).

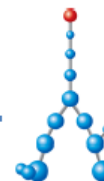


Riportando tutto in un grafico, quanto sopra riportato dovrebbe essere ancora più chiaro:

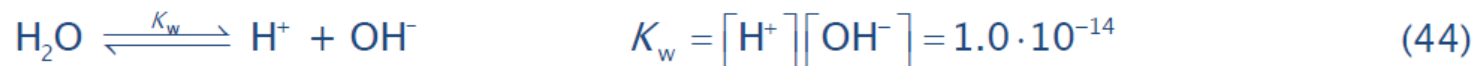
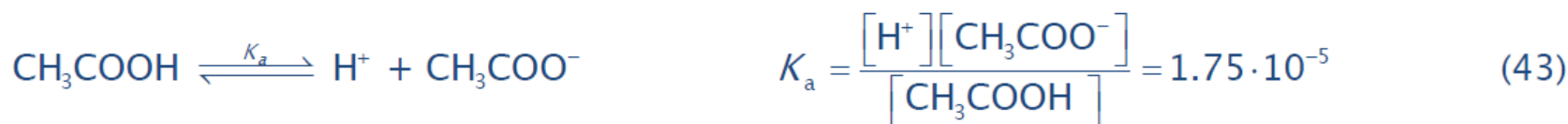
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	[HCl]	[NaOH]	[H+] HCl	[H+] NaOH	-log[HCl]	-log[NaOH]	pH (HCl)	pH (NaOH)									
2	1.00E-14	1.00E-14	1.00E-07	1.00E-07	14.00	14.00	7.00	7.00									Kw 1.00E-14
3	3.16E-14	3.16E-14	1.00E-07	1.00E-07	13.50	13.50	7.00	7.00									
4	1.00E-13	1.00E-13	1.00E-07	1.00E-07	13.00	13.00	7.00	7.00									
5	3.16E-13	3.16E-13	1.00E-07	1.00E-07	12.50	12.50	7.00	7.00									
6	1.00E-12	1.00E-12	1.00E-07	1.00E-07	12.00	12.00	7.00	7.00									
7	3.16E-12	3.16E-12	1.00E-07	1.00E-07	11.50	11.50	7.00	7.00									
8	1.00E-11	1.00E-11	1.00E-07	1.00E-07	11.00	11.00	7.00	7.00									
9	3.16E-11	3.16E-11	1.00E-07	1.00E-07	10.50	10.50	7.00	7.00									
10	1.00E-10	1.00E-10	1.00E-07	1.00E-07	10.00	10.00	7.00	7.00									
11	3.16E-10	3.16E-10	1.00E-07	9.98E-08	9.50	9.50	7.00	7.00									
12	1.00E-09	1.00E-09	1.01E-07	9.95E-08	9.00	9.00	7.00	7.00									
13	3.16E-09	3.16E-09	1.02E-07	9.84E-08	8.50	8.50	6.99	7.01									
14	1.00E-08	1.00E-08	1.05E-07	9.51E-08	8.00	8.00	6.98	7.02									
15	3.16E-08	3.16E-08	1.17E-07	8.54E-08	7.50	7.50	6.93	7.07									
16	1.00E-07	1.00E-07	1.62E-07	6.18E-08	7.00	7.00	6.79	7.21									
17	3.16E-07	3.16E-07	3.45E-07	2.90E-08	6.50	6.50	6.46	7.54									
18	1.00E-06	1.00E-06	1.01E-06	9.90E-09	6.00	6.00	6.00	8.00									
19	3.16E-06	3.16E-06	3.17E-06	3.16E-09	5.50	5.50	5.50	8.50									
20	1.00E-05	1.00E-05	1.00E-05	1.00E-09	5.00	5.00	5.00	9.00									
21	3.16E-05	3.16E-05	3.16E-05	3.16E-10	4.50	4.50	4.50	9.50									
22	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-10	4.00	4.00	4.00	10.00									
23	3.16E-04	3.16E-04	3.16E-04	3.16E-11	3.50	3.50	3.50	10.50									
24	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-11	3.00	3.00	3.00	11.00									
25	3.16E-03	3.16E-03	3.16E-03	3.16E-12	2.50	2.50	2.50	11.50									
26	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-12	2.00	2.00	2.00	12.00									
27	3.16E-02	3.16E-02	3.16E-02	3.16E-13	1.50	1.50	1.50	12.50									
28	1.00E-01	1.00E-01	1.00E-01	1.00E-13	1.00	1.00	1.00	13.00									
29	3.16E-01	3.16E-01	3.16E-01	3.16E-14	0.50	0.50	0.50	13.50									
30	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E-14	0.00	0.00	0.00	14.00									
31																	
32	A2 = 10^-E2																
33	B2 = 10^-F2																
34	C2 = (A2+SQRT(A2^2+4*\$Q\$2))/2																
35	D2 = \$Q\$2/((B2+SQRT(B2^2+4*\$Q\$2))/2)																
36	G2 = -LOG10(C2)																
37	H2 = -LOG10(D2)																



Dipendenza del pH dalla concentrazione di acido o base forte

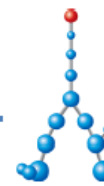


Come fatto in precedenza per trovare la solubilità di CaF_2 , per calcolare il pH di una soluzione di acido acetico (acido debole) 0.1 M impostiamo tutti gli equilibri esistenti in soluzione; $F(\text{CH}_3\text{COOH})$ indica la concentrazione iniziale di acido acetico in soluzione, la stessa che si avrebbe se non avesse luogo alcuna dissociazione (concentrazione **formale**):



$$\text{bilancio di carica:} \quad [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (45)$$

$$\text{bilancio di massa:} \quad F_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (46)$$



Dall'equazione (46) si ricava:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = F_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (47)$$

Sostituendo nell'equazione (43):

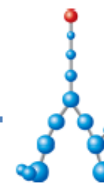
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{F_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow K_a (F_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-]) = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (48)$$

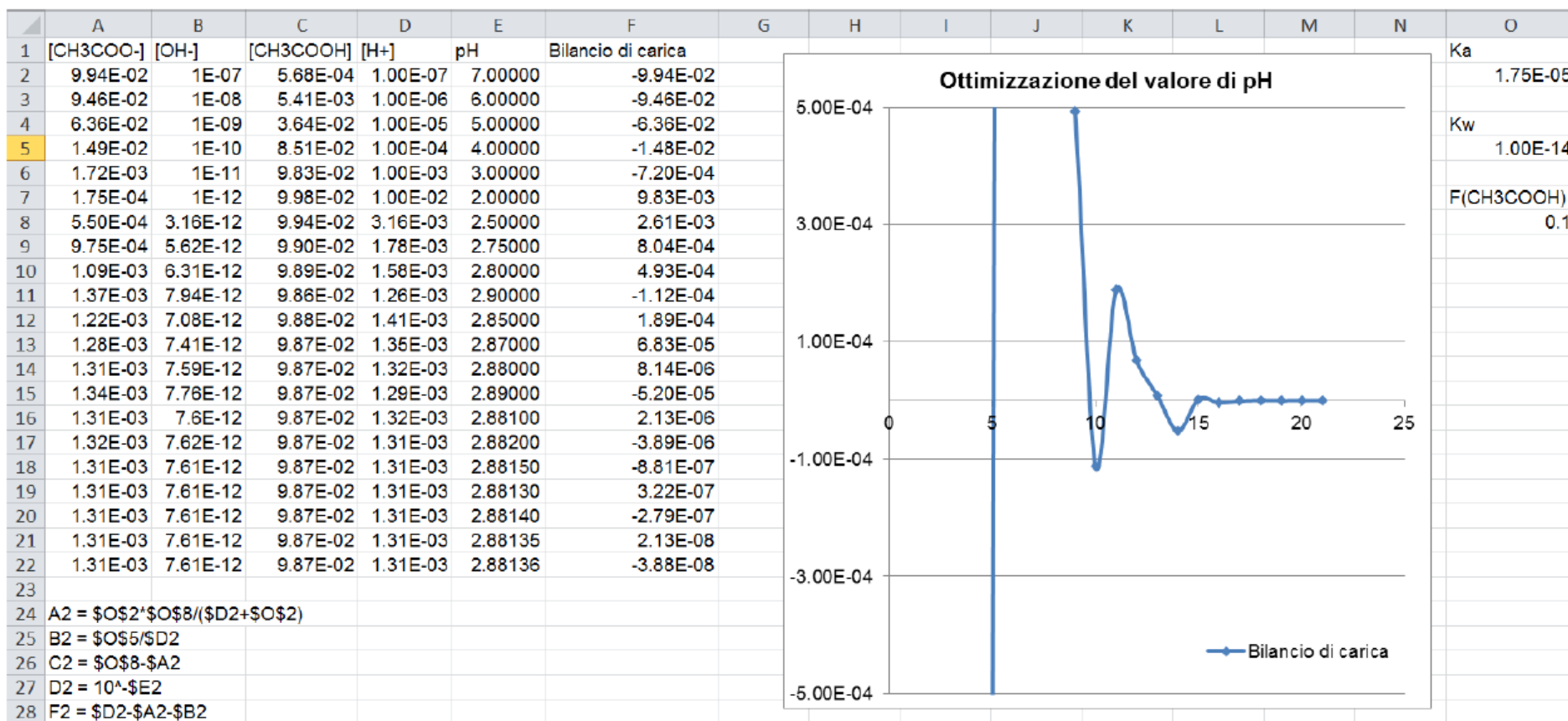
Sostituendo nell'equazione (45):

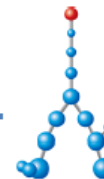
$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+] - \frac{K_a F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_a + [\text{H}^+]} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 0 \quad (49)$$

Quest'ultima equazione è un'equazione di 3° grado, che si può risolvere facilmente in modo numerico, ricavando il valore di $[\text{H}^+]$ ottimale che la soddisfa.

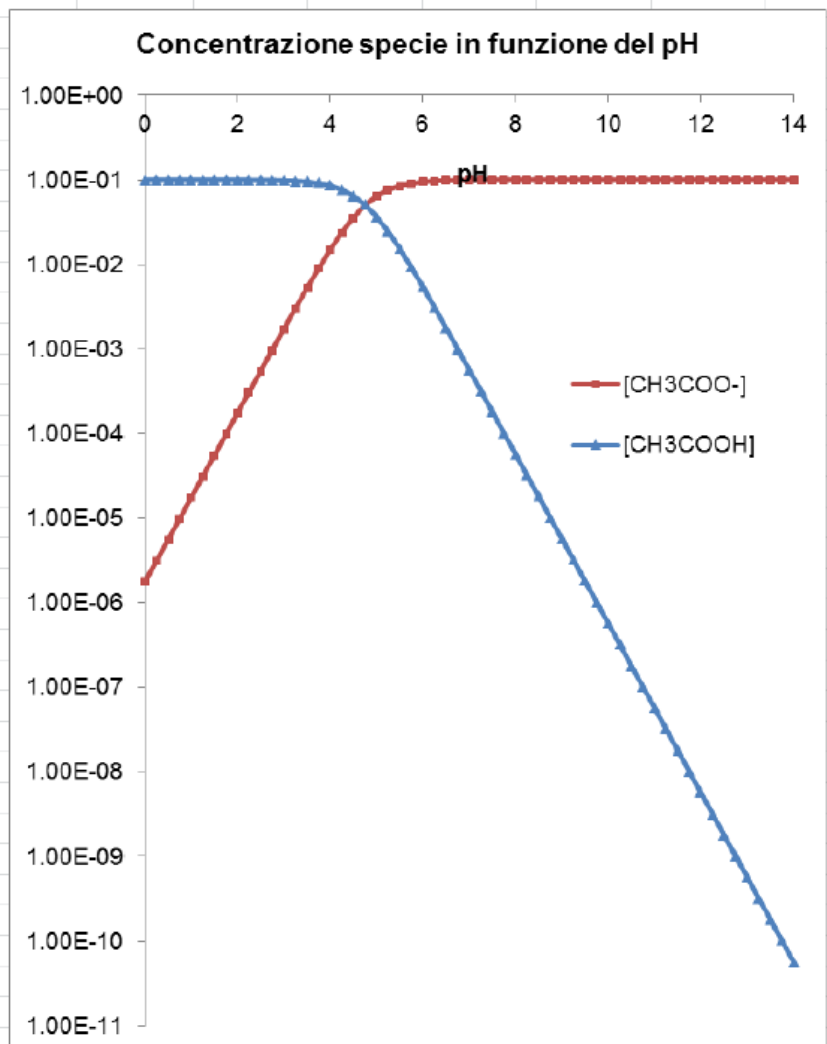


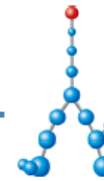
A questo punto dovrete essere in grado di impostare lo *spreadsheet* che vi fornisce il valore ottimale di pH che minimizza l'equazione del bilancio di carica; si trova $\text{pH} = 2.88$.
Ma non c'è un modo più semplice?





	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	[CH ₃ COO ⁻]	[OH ⁻]	[CH ₃ COOH]	[H ⁺]	pH										Ka
2	1.75E-06	1E-14	1.00E-01	1.00E+00	0.0000										1.75E-05
3	3.11E-06	1.78E-14	1.00E-01	5.62E-01	0.2500										Kw
4	5.53E-06	3.16E-14	1.00E-01	3.16E-01	0.5000										1.00E-14
5	9.84E-06	5.62E-14	1.00E-01	1.78E-01	0.7500										F(CH ₃ COOH)
6	1.75E-05	1E-13	1.00E-01	1.00E-01	1.0000										0.1
7	3.11E-05	1.78E-13	1.00E-01	5.62E-02	1.2500										
8	5.53E-05	3.16E-13	9.99E-02	3.16E-02	1.5000										
9	9.83E-05	5.62E-13	9.99E-02	1.78E-02	1.7500										
10	1.75E-04	1E-12	9.98E-02	1.00E-02	2.0000										
11	3.10E-04	1.78E-12	9.97E-02	5.62E-03	2.2500										
12	5.50E-04	3.16E-12	9.94E-02	3.16E-03	2.5000										
13	9.75E-04	5.62E-12	9.90E-02	1.78E-03	2.7500										
14	1.72E-03	1E-11	9.83E-02	1.00E-03	3.0000										
15	3.02E-03	1.78E-11	9.70E-02	5.62E-04	3.2500										
16	5.24E-03	3.16E-11	9.48E-02	3.16E-04	3.5000										
17	8.96E-03	5.62E-11	9.10E-02	1.78E-04	3.7500										
18	1.49E-02	1E-10	8.51E-02	1.00E-04	4.0000										
19	2.37E-02	1.78E-10	7.63E-02	5.62E-05	4.2500										
20	3.56E-02	3.16E-10	6.44E-02	3.16E-05	4.5000										
21	4.96E-02	5.62E-10	5.04E-02	1.78E-05	4.7500										
22	6.36E-02	1E-09	3.64E-02	1.00E-05	5.0000										
23	7.57E-02	1.78E-09	2.43E-02	5.62E-06	5.2500										
24	8.47E-02	3.16E-09	1.53E-02	3.16E-06	5.5000										
25	9.08E-02	5.62E-09	9.22E-03	1.78E-06	5.7500										
26	9.46E-02	1E-08	5.41E-03	1.00E-06	6.0000										
27	9.69E-02	1.78E-08	3.11E-03	5.62E-07	6.2500										
28	9.82E-02	3.16E-08	1.77E-03	3.16E-07	6.5000										
29	9.90E-02	5.62E-08	1.01E-03	1.78E-07	6.7500										
30	9.94E-02	1E-07	5.68E-04	1.00E-07	7.0000										
31	9.97E-02	1.78E-07	3.20E-04	5.62E-08	7.2500										
32	9.98E-02	3.16E-07	1.80E-04	3.16E-08	7.5000										
33	9.99E-02	5.62E-07	1.02E-04	1.78E-08	7.7500										
34	9.99E-02	0.000001	5.71E-05	1.00E-08	8.0000										
35	1.00E-01	1.78E-06	3.21E-05	5.62E-09	8.2500										





Alla luce del risultato ottenuto ($[H^+] = [CH_3COO^-] = 1.31 \cdot 10^{-3}$, $[OH^-] = 7.61 \cdot 10^{-12}$), riconsideriamo criticamente l'equazione (45):

$$[H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-] \quad (45)$$

Nell'esempio dell'acido acetico 0.1 M appena visto, la concentrazione degli ioni idrossido è molto inferiore a quella degli ioni acetato, e quindi la (45) si può semplificare a:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] \quad (50)$$

Effettuando questa semplificazione, l'equazione (43) diventa di facile risoluzione:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{F_{CH_3COOH} - [CH_3COO^-]} = \frac{[H^+]^2}{F_{CH_3COOH} - [H^+]} \Rightarrow [H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a F_{CH_3COOH} = 0 \quad (51)$$
$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a F_{CH_3COOH}}}{2} = 1.31 \cdot 10^{-3}$$

E, come atteso, si arriva allo stesso risultato che con il trattamento sistematico completo. La semplificazione dell'equazione (45) è lecita a patto che l'acido non sia troppo debole e/o troppo diluito.



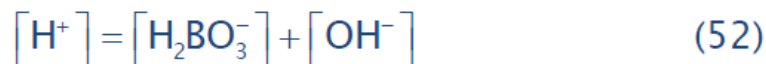
L'acido borico è un acido molto debole, con $K_a = 5.81 \cdot 10^{-10}$. Utilizzando l'equazione (51) per calcolare il pH di una soluzione di acido borico $1.0 \cdot 10^{-5}$ M si trova:

$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a F_{H_3BO_3}}}{2} = 7.59 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \text{pH} = 7.12$$

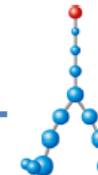
Questo risultato è chiaramente sbagliato, dal momento che non è possibile che una soluzione di un acido, per quanto debole e diluito, abbia un pH leggermente basico.

Se non si introduce la semplificazione $[H^+] = [H_2BO_3^-]$, come mostrato nelle prossime slide, si trova un pH di 6.90, che è un valore ragionevole.

Considerando l'equazione (52) e i valori trovati per le concentrazioni di ione borato e idrossido all'equilibrio, è chiaro che le due concentrazioni sono di grandezza comparabile e non autorizzano la semplificazione $[H^+] = [H_2BO_3^-]$.



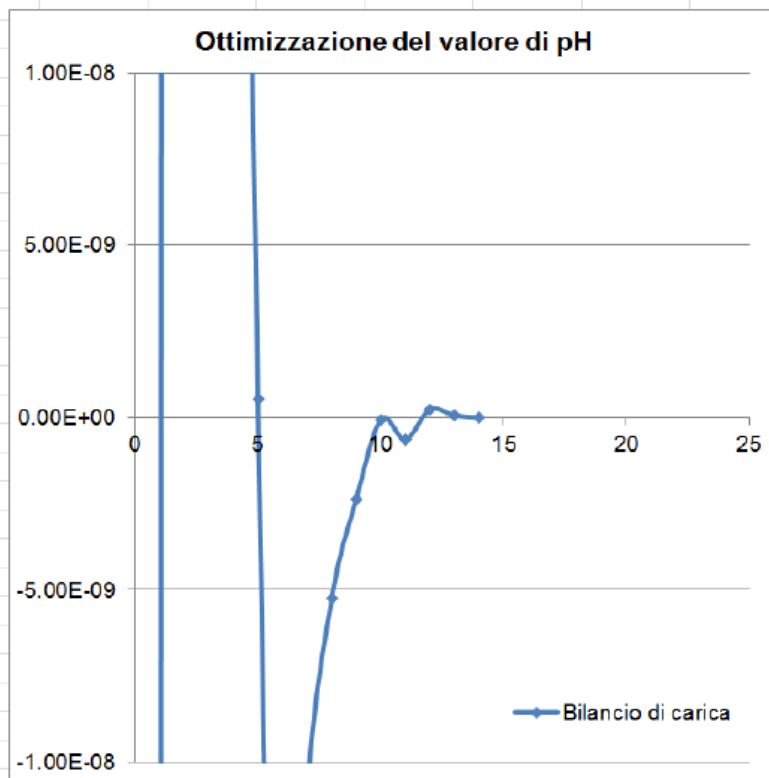
Alla luce di questi risultati, non stupitevi quando in laboratorio, misurando il pH di una soluzione diluita di acido borico con una cartina universale, non vedrete nessuna variazione rispetto al pH dell'acqua deionizzata: quest'ultima, non essendo bollita di fresco, avrà già un pH tra 6 e 7 per effetto della dissoluzione della CO_2 atmosferica. Il pH acido indurrà un'ulteriore retrocessione dell'equilibrio di dissociazione dell'acido borico verso sinistra, cosicché il pH non subirà sostanzialmente alcuna variazione.

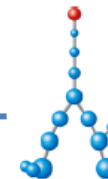


$$[H^+] = [H_2BO_3^-] + [OH^-] \quad (52)$$

Dal momento che all'equilibrio $[H_2BO_3^-] = 4.60 \cdot 10^{-8}$ e $[OH^-] = 7.96 \cdot 10^{-8}$, chiaramente non è lecito trascurare $[OH^-]$ nell'equazione (52).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	[H2BO3-]	[OH-]	[H3BO3]	[H+]	pH	Bilancio di carica									
2	5.78E-08	1E-07	9.94E-06	1.00E-07	7.00000	-5.78E-08									Ka
3	5.81E-09	1E-08	9.99E-06	1.00E-06	6.00000	9.84E-07									5.81E-10
4	1.83E-08	3.16E-08	9.98E-06	3.16E-07	6.50000	2.66E-07									Kw
5	3.65E-08	6.31E-08	9.96E-06	1.58E-07	6.80000	5.89E-08									1.00E-14
6	4.59E-08	7.94E-08	9.95E-06	1.26E-07	6.90000	5.21E-10									F(H3BO3)
7	5.15E-08	8.91E-08	9.95E-06	1.12E-07	6.95000	-2.84E-08									1.00E-05
8	4.81E-08	8.32E-08	9.95E-06	1.20E-07	6.92000	-1.10E-08									
9	4.70E-08	8.13E-08	9.95E-06	1.23E-07	6.91000	-5.26E-09									
10	4.65E-08	8.04E-08	9.95E-06	1.24E-07	6.90500	-2.37E-09									
11	4.60E-08	7.96E-08	9.95E-06	1.26E-07	6.90100	-5.68E-11									
12	4.61E-08	7.98E-08	9.95E-06	1.25E-07	6.90200	-6.35E-10									
13	4.60E-08	7.95E-08	9.95E-06	1.26E-07	6.90050	2.32E-10									
14	4.60E-08	7.96E-08	9.95E-06	1.26E-07	6.90080	5.88E-11									
15	4.60E-08	7.96E-08	9.95E-06	1.26E-07	6.90090	9.94E-13									
16															
17															
18															
19															
20															
21															
22															
23															
24	A2 = \$O\$2*\$O\$8/(\$D2+\$O\$2)														
25	B2 = \$O\$5/\$D2														
26	C2 = \$O\$8-\$A2														
27	D2 = 10^-\$E2														
28	F2 = \$D2-\$A2-\$B2														





	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	[H ₂ BO ₃ ⁻]	[OH ⁻]	[H ₃ BO ₃]	[H ⁺]	pH										
2	5.81E-15	1E-14	1.00E-05	1.00E+00	0.0000										Ka
3	1.03E-14	1.78E-14	1.00E-05	5.62E-01	0.2500										5.81E-10
4	1.84E-14	3.16E-14	1.00E-05	3.16E-01	0.5000										Kw
5	3.27E-14	5.62E-14	1.00E-05	1.78E-01	0.7500										1.00E-14
6	5.81E-14	1E-13	1.00E-05	1.00E-01	1.0000										F(H ₃ BO ₃)
7	1.03E-13	1.78E-13	1.00E-05	5.62E-02	1.2500										1.00E-05
8	1.84E-13	3.16E-13	1.00E-05	3.16E-02	1.5000										
9	3.27E-13	5.62E-13	1.00E-05	1.78E-02	1.7500										
10	5.81E-13	1E-12	1.00E-05	1.00E-02	2.0000										
11	1.03E-12	1.78E-12	1.00E-05	5.62E-03	2.2500										
12	1.84E-12	3.16E-12	1.00E-05	3.16E-03	2.5000										
13	3.27E-12	5.62E-12	1.00E-05	1.78E-03	2.7500										
14	5.81E-12	1E-11	1.00E-05	1.00E-03	3.0000										
15	1.03E-11	1.78E-11	1.00E-05	5.62E-04	3.2500										
16	1.84E-11	3.16E-11	1.00E-05	3.16E-04	3.5000										
17	3.27E-11	5.62E-11	1.00E-05	1.78E-04	3.7500										
18	5.81E-11	1E-10	1.00E-05	1.00E-04	4.0000										
19	1.03E-10	1.78E-10	1.00E-05	5.62E-05	4.2500										
20	1.84E-10	3.16E-10	1.00E-05	3.16E-05	4.5000										
21	3.27E-10	5.62E-10	1.00E-05	1.78E-05	4.7500										
22	5.81E-10	1E-09	1.00E-05	1.00E-05	5.0000										
23	1.03E-09	1.78E-09	1.00E-05	5.62E-06	5.2500										
24	1.84E-09	3.16E-09	1.00E-05	3.16E-06	5.5000										
25	3.27E-09	5.62E-09	1.00E-05	1.78E-06	5.7500										
26	5.81E-09	1E-08	9.99E-06	1.00E-06	6.0000										
27	1.03E-08	1.78E-08	9.99E-06	5.62E-07	6.2500										
28	1.83E-08	3.16E-08	9.98E-06	3.16E-07	6.5000										
29	3.26E-08	5.62E-08	9.97E-06	1.78E-07	6.7500										
30	5.78E-08	1E-07	9.94E-06	1.00E-07	7.0000										
31	1.02E-07	1.78E-07	9.90E-06	5.62E-08	7.2500										
32	1.80E-07	3.16E-07	9.82E-06	3.16E-08	7.5000										
33	3.16E-07	5.62E-07	9.68E-06	1.78E-08	7.7500										
34	5.49E-07	0.000001	9.45E-06	1.00E-08	8.0000										
35	9.36E-07	1.78E-06	9.06E-06	5.62E-09	8.2500										

