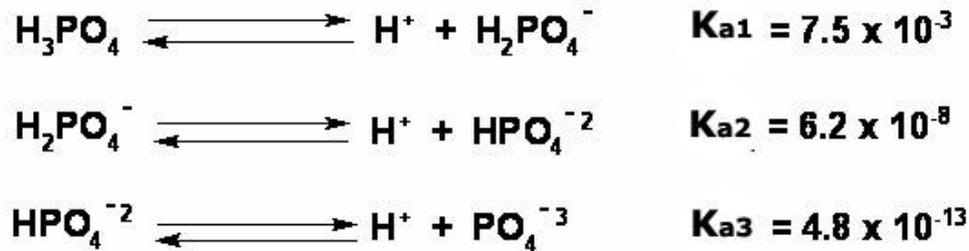


## PROBLEMA N°11. Phosphoric acid

L'acido ortofosforico, o più comunemente fosforico,  $H_3PO_4$  costituisce il classico esempio di acido triprotico, i cui step dissociativi sono di seguito riportati:



**1.** Ai fini della risoluzione del problema considereremo l'acido fosforico come monoprotico, e quindi la concentrazione idrogenionica totale sarà quella proveniente dalla prima dissociazione. Possiamo effettuare questa approssimazione poiché:

$$K_{a1} / K_{a2} > 10^4$$

e ciò rende accettabile quanto scritto sopra.

$$pH = 1.46 \Rightarrow [H^+] = 0,03467 \text{ mol/l}$$

Allora:

$$C_a = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}} = 0,160 \text{ mol/l}$$

poiché:

$$[H^+] > 5\% C_a$$

il calcolo risulta poco accurato e si deve ricorrere all'utilizzo dell'equazione di secondo grado:

$$C_a = \frac{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+]}{K_{a1}} = 0,200 \text{ mol/l}$$

Con i dati così ricavati è possibile eseguire un diagramma di distribuzione delle specie presenti in soluzione dal quale risulta agevole risalire alle concentrazioni:

Indicando con  $\alpha_0$  la  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ , si ha

$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]}$$

ovvero:

$$\alpha_0 = \mathbf{0,82}$$

Indicando con  $\alpha_1$  la  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , si ha

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} \alpha_0$$

ovvero:

$$\alpha_1 = \mathbf{0,18}$$

Da quanto ottenuto, possiamo subito osservare come la concentrazione delle specie  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  in soluzione sia analiticamente trascurabile e **prossima a zero** ( la somma delle  $\alpha$  deve essere pari a 1 ). Ricavando adesso le concentrazioni otteniamo:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = C_a \alpha_0 = \mathbf{0,164 \text{ mol/l}}$$

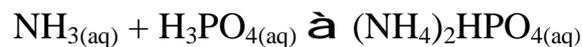
$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_a \alpha_1 = \mathbf{0,036 \text{ mol/l}}$$

**2.** Mescolando 50ml della soluzione precedentemente analizzata con 50ml di una soluzione 0,4M di  $\text{NH}_3$

$$\mathbf{\text{numero di moli NH}_3 = 0,02}$$

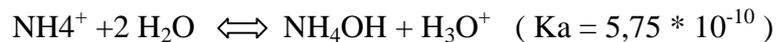
$$\mathbf{\text{numero di moli H}_3\text{PO}_4 = 0,01}$$

la reazione globale può essere così schematizzata:



Il fosfato di diammonio ottenuto, dissociandosi in soluzione, libera ioni ammonio  $\text{NH}_4^+$  e ioni fosfato monoacidi  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Tali specie interagendo con il solvente acqua  $\text{H}_2\text{O}$  daranno luogo ad equilibri ionici che determineranno il pH della soluzione.

Lo ione ammonio in soluzione acquosa genera l'equilibrio:



Lo specie  $\text{HPO}_4^{2-}$  è anfotera e dovremmo quindi considerare i due equilibri ioni con l'acqua prima come base e poi come acido. Tuttavia, l'equilibrio di dissociazione acida possiamo considerarlo trascurabile sia per il basso valore della  $K_a$  sia per la sua ulteriore retrocessione dovuta alla presenza in soluzione di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  proveniente dall'equilibrio sopra descritto. Pertanto:



Come possiamo osservare i due equilibri generano rispettivamente ioni ossidrili e ioni idrossonio, parte dei quali si neutralizzano per formare acqua. Quindi ricavando le concentrazioni di  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  che provengono dagli equilibri precedenti mediante le relative costanti, si ottiene:

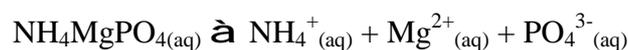
$$[\text{OH}^-] = 1,27 * 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}^+] = 1,07 * 10^{-5} \text{ mol/l}$$

L'eccesso di  $[\text{OH}^-] = 1,163 * 10^{-4}$  determina un **pOH = 3,93** e quindi:

$$\mathbf{pH = 10,07}$$

**3.** La specie  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  ( la specie esaidrata è un minerale noto come "struvite" ) in acqua si dissocia in:



Considerando il volume finale della soluzione dopo il mescolamento delle quantità previste e calcolando le nuove concentrazioni delle specie, otteniamo:

$$[\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1,58 * 10^{-4} \text{ mol/l}^*$$

\* ( Questo valore è stato ottenuto eseguendo un diagramma di distribuzione sulla specie  $\text{HPO}_4^-$ , tenendo conto del pH della soluzione B. La concentrazione della specie  $\text{PO}_4^{3-}$  è risultata essere inferiore di un fattore 316 rispetto a quella di  $\text{HPO}_4^{2-}$  )

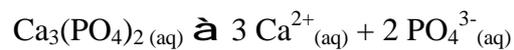
Moltiplicando la concentrazione delle specie in soluzione si osserva come tale prodotto superi il  $K_s$  di  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ , per questo motivo una volta mescolate le due soluzioni si osserva la formazione di cristalli. Per determinare la quantità di precipitato ottenuto, si imposta l'equazione:

$$(0.1-x)*(0.1-x)*(0.000158-x) = 2.5*10^{-13}$$

Risolvendo l'espressione di terzo grado si osserva come la quantità di precipitato ottenuta sia praticamente pari alla concentrazione di  $\text{PO}_4^{3-}$ , la cui quantità in soluzione rimane praticamente irrisoria e trascurabile. Considerando che il precipitato ottenuto sia  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (struvite), la quantità ottenuta risulta essere pari a:

**7,75 mg**

**4.** L'ortofosfato di calcio  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  in acqua si dissocia secondo la reazione:



Indicando con  $s$  la solubilità del fosfato di calcio, si ottiene:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 108 s^5$$

Ricavando la solubilità:

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = 4,60 * 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Soluzione proposta da  
Stefano Ippolito ex allievo dell'ITI Fermi di Siracusa  
allievo della Scuola Superiore di Catania