

3. Equilibri acido–base in sistemi poliprotici

(Skoog *et al.*, Cap.15 e Cap.16)

Numero paragrafo	Argomento	Pagina
3.1	Diagramma logaritmico di protoliti polivalenti	2
3.2	Diagramma di distribuzione di un protolita debole poliprotico	3
3.3	Calcolo del pH di soluzioni di protoliti polivalenti	4
3.4	Capacità tamponante di soluzioni di protoliti polivalenti	16
3.5	Curva di titolazione di protoliti polivalenti	17
3.6	Errore di titolazione di protoliti polivalenti	21
3.7	Titolabilità di protoliti deboli polivalenti	34
	Esercizi di ricapitolazione	35

3.1. Diagramma logaritmico di protoliti polivalenti

Sistema: Acido diprotico

Si consideri una soluzione di acido carbonico, H_2CO_3 , $C_A = 0.1 \text{ M}$ ($\text{p}K_{A1} = 6.36$, $\text{p}K_{A2} = 10.33$)

Il bilancio di massa è:

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

Considerando le espressioni di K_{A1} e di K_{A2} , si ottiene:

$$C_A = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \times K_{A1} / [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \times K_{A1} \times K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$C_A = [\text{H}_2\text{CO}_3] \times (1 + K_{A1} / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2)$$

da cui:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_A / (1 + K_{A1} / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_A \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

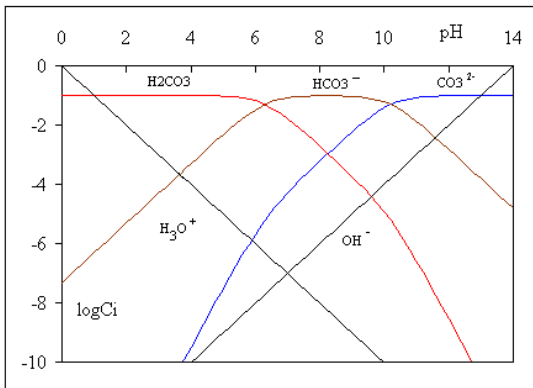
Analogamente:

$$[\text{HCO}_3^-] = C_A \times K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_A \times K_{A1} \times K_{A2} / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

Queste equazioni permettono di calcolare la concentrazione di tutte le specie in soluzione, una volta determinata $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Equazioni analoghe si ottengono per tutti i sistemi acido-base.



Costruzione del diagramma

$$\log [\text{H}_2\text{CO}_3] = \log C_A - \log (1 + K_{A1} / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2)$$

$$\text{per } [\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_{A1} \quad \log [\text{H}_2\text{CO}_3] = \log C_A$$

$$\text{per } K_{A1} \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_{A2} \quad \log [\text{H}_2\text{CO}_3] = \log C_A - \log K_{A1} - \text{pH}$$

$$\text{per } [\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_{A2} \quad \log [\text{H}_2\text{CO}_3] = \log C_A - \log (K_{A1} \times K_{A2}) - 2\text{pH}$$

$$\text{A } \text{pH} = \text{p}K_{A1} \quad \log [\text{H}_2\text{CO}_3] = \log C_A + \log 2$$

Analogamente:

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log C_A - \log (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{A1} + K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log C_A - \log (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{A2} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{A1} \times K_{A2})$$

3.2. Diagramma di distribuzione di un protolita debole poliprotico

Per riportare le specie presenti in una soluzione di un protolita debole poliprotico, si consideri una soluzione di un acido debole diprotico, come H_2CO_3 di concentrazione $C_A = 0.1 \text{ M}$ ($\text{p}K_{A1} = 6.36$, $\text{p}K_{A2} = 10.33$).

Si definiscono i seguenti rapporti, denominati frazioni α :

$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3]/C_A$$

$$\alpha_1 = [\text{HCO}_3^-]/C_A$$

$$\alpha_2 = [\text{CO}_3^{2-}]/C_A$$

da cui si ha:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha_0 \times C_A$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_1 \times C_A$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 \times C_A$$

La convenzione dei pedici è:

zero per l'acido (base) di partenza, uno per la specie che ha perduto un protone (acquistato un protone) ecc...

Dai bilanci di massa e dalle espressioni delle costanti K_{A1} e K_{A2} si ottiene:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_A - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}] = C_A \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_A - [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}] = C_A \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times K_{A1} / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_A - [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{HCO}_3^-] = C_A \times K_{A1} \times K_{A2} / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

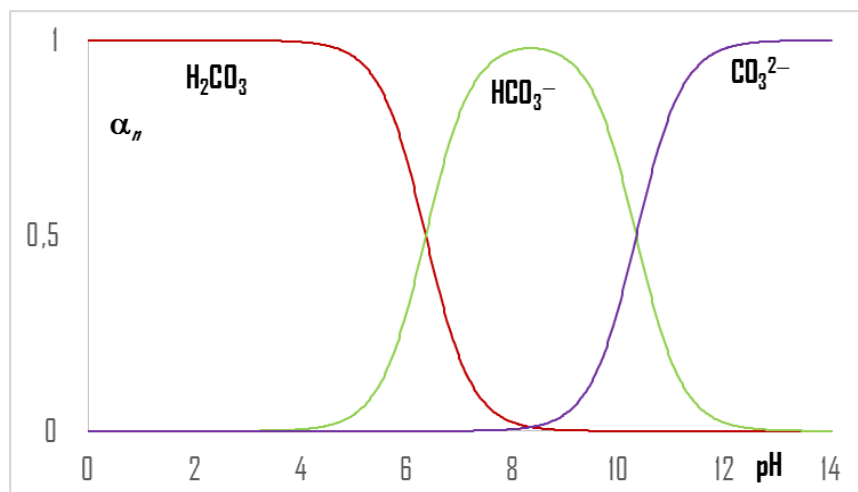
Confrontando le due precedenti equazioni con le rispettive frazioni α si ottiene:

$$\alpha_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

$$\alpha_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] \times K_{A1} / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

$$\alpha_2 = K_{A1} \times K_{A2} / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

Riportando in grafico le frazioni α (α_0 , α_1 e α_2) in funzione del pH si ottiene il diagramma di distribuzione dell'acido H_2CO_3 .



3.3. Calcolo del pH di soluzioni di protoliti polivalenti

Nel caso di una soluzione contenente acidi e basi, sia monoprotici sia poliprotici, il calcolo del pH si effettua scrivendo la condizione del protone.

Acidi poliprotici

Per un generico acido diprotico, H_2A , il bilancio di massa e il bilancio protonico si scrivono:

$$C_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

Vediamo alcune applicazioni di tali equazioni nel calcolo del pH.

Esempio

Calcolare il pH di una soluzione di H_2S ($\text{p}K_{A1} = 7.06$, $\text{p}K_{A2} = 13.00$), $C_A = 0.1 \text{ M}$

Bilancio protonico:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Bilancio di massa:

$$C_A = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]$$

Dal bilancio protonico, trascurando $[\text{S}^{2-}]$ e $[\text{OH}^-]$, si ottiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-]$$

Il bilancio di massa diventa:

$$C_A = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] \text{ da cui si ha:}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = C_A - [\text{HS}^-] = C_A - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Approssimazione: $C_A \approx [\text{H}_2\text{S}]$

Sostituendo nella K_{A1} , si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{A1} \times C_A)^{1/2} = 9.33 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} - \log C_A) = 4.03$$

Verifica dell'approssimazione

$$C_A = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{HS}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9.33 \times 10^{-5} \text{ M} \text{ (trascurabile rispetto a } C_A)$$

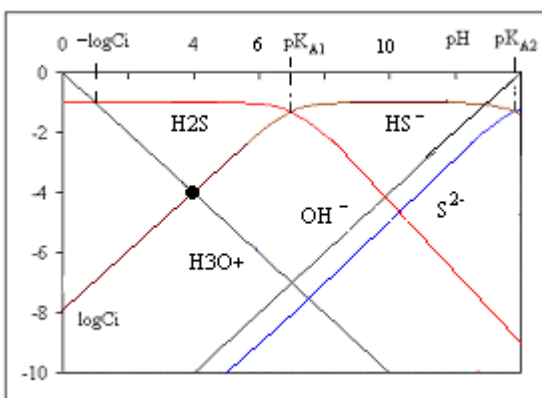
$$[\text{S}^{2-}] = K_{A2} = 10^{-13} \text{ M} \text{ (trascurabile rispetto a } [\text{H}_3\text{O}^+])$$

Dal diagramma logaritmico, la soluzione è individuata dalla condizione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] \text{ (punto indicato in figura)}$$

Il pH della soluzione è il punto medio tra le ascisse $\text{p}K_{A1}$ e $-\log C_A$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} - \log C_A) = 4.03$$



Esempio

Calcolare il pH di una soluzione di H_2SO_3 ($\text{pK}_{\text{A}1} = 1.76$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 7.15$), $C_{\text{A}} = 0.1 \text{ M}$

Bilancio protonico:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}]$$

Bilancio di massa:

$$C_{\text{A}} = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \approx [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-]$$

Dal bilancio protonico:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-]$$

Dal bilancio di massa:

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = C_{\text{A}} - [\text{HSO}_3^-] = C_{\text{A}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Approssimazione:

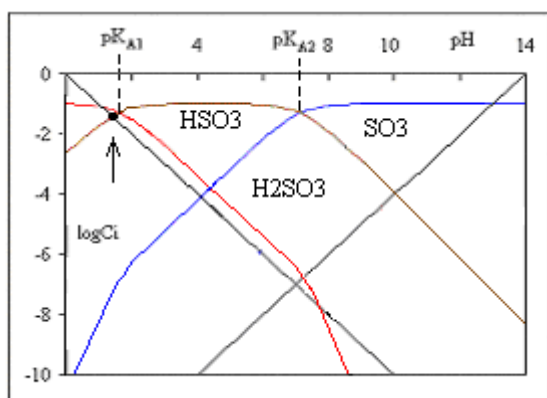
$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = C_{\text{A}} = 0.1 \text{ M}$$

Sostituendo nella $K_{\text{A}1}$ si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{\text{A}1} \times C_{\text{A}})^{1/2} = 0.0416 \text{ M}$$

Dal diagramma, con il punto indicato, si ha:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{A}1} - \log C_{\text{A}}) = 1.38$$



Verifica dell'approssimazione

$$C_{\text{A}} = 0.1 \text{ M}, [\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.0416 \text{ M}$$

Si nota che $[\text{H}_3\text{O}^+]$ non è trascurabile rispetto a C_{A} , quindi occorre risolvere l'equazione completa.

$$K_{\text{A}1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(C_{\text{A}} - [\text{H}_3\text{O}^+])}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{\text{A}1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{A}1} \times C_{\text{A}} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 10^{-1.76} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-1.76} (0.1) = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.0339 \text{ M} \quad \text{pH} = 1.47$$

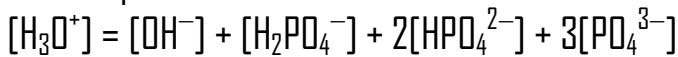
Verifica dell'approssimazione:

$$[\text{SO}_3^{2-}] = K_{\text{A}2} = 10^{-7.15} \text{ M} \quad (\text{trascurabile rispetto a } [\text{H}_3\text{O}^+])$$

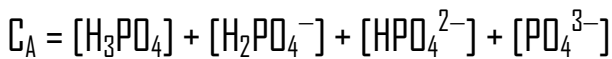
Esempio

Calcolare il pH di una soluzione di H_3PO_4 ($\text{p}K_{A1} = 2.12$, $\text{p}K_{A2} = 7.20$, $\text{p}K_{A3} = 12.33$), $C_A = 0.01$ M

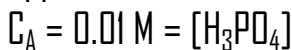
Bilancio protonico:



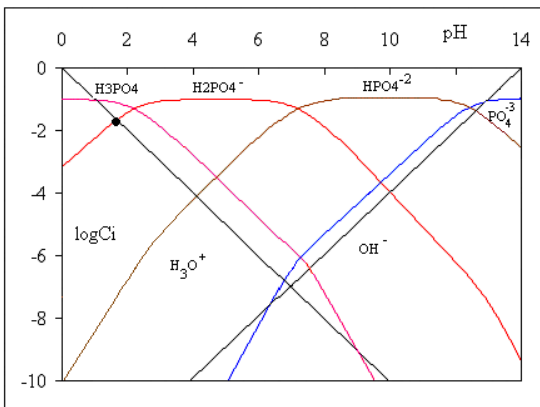
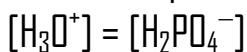
Bilancio di massa:



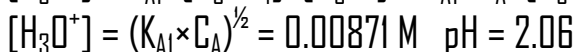
Approssimazione:



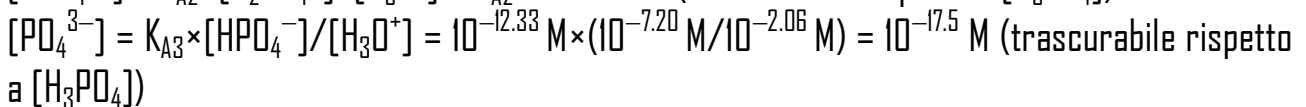
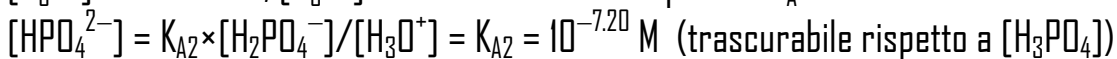
Dal bilancio protonico:



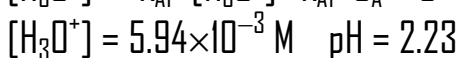
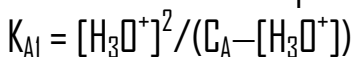
Sostituendo:



Verifica dell'approssimazione:



Occorre risolvere l'equazione di II grado in quanto solo $[\text{H}_3\text{O}^+]$ non è trascurabile rispetto a C_A .



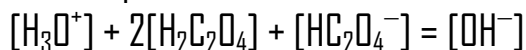
Basi poliprotiche

Il calcolo del pH di soluzioni di basi poliprotiche è analogo al caso degli acidi.

Esempio

Calcolare il pH di una soluzione di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{p}K_{A1} = 1.25$, $\text{p}K_{A2} = 4.27$), $C_B = 0.1 \text{ M}$

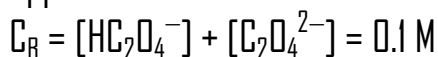
Bilancio protonico:



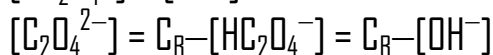
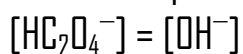
Bilancio di massa:



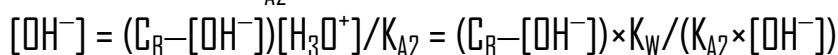
Approssimazione:



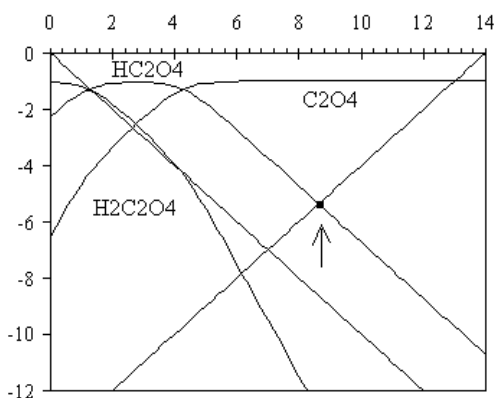
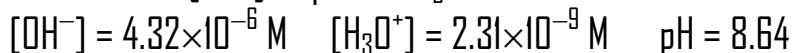
Dal bilancio protonico:



Sostituendo nella K_{A2} , si ha:



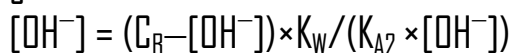
Trascurando $[\text{OH}^-]$ rispetto a C_B si ha:



Dal diagramma (punto indicato), il pH della soluzione di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $C_B = 0.1 \text{ M}$ è rappresentato dal punto medio tra le ascisse ($\text{p}K_W + \log C_B$) e $\text{p}K_A$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_W + \log C_B + \text{p}K_A) = 8.64$$

Nei casi in cui $[\text{OH}^-]$ non fosse trascurabile rispetto a C_B , occorre risolvere l'equazione di II grado:



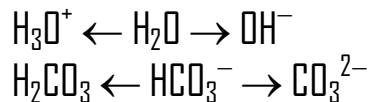
Soluzioni e calcolo del pH di anfotiti

Anfotita: sostanza che si comporta sia da acido sia da base.

Esempi: H_2O , HCO_3^- , HSO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , ecc...

Esempio

Calcolare il pH di una soluzione di NaHCO_3 $C_S = 0.1 \text{ M}$ ($\text{p}K_{A1} = 6.36$, $\text{p}K_{A2} = 10.33$)



Bilancio protonico:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Bilancio di massa:

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

Trascurando $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ (come si osserva dal diagramma) si ha:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_S = 0.1 \text{ M}$$

Sostituendo nelle espressioni di K_{A1} e K_{A2} si ha:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HCO}_3^-] / K_{A1}$$

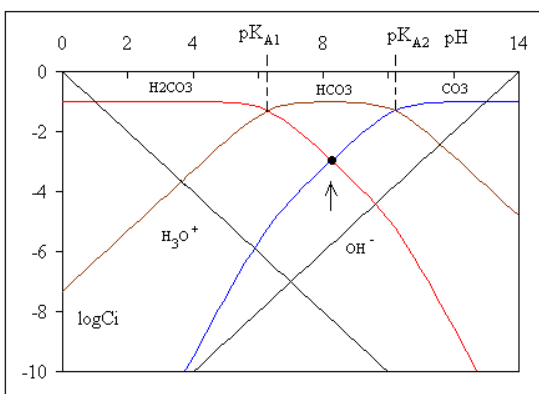
$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{A2} \times [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

da cui si ottiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HCO}_3^-] / K_{A1} = K_{A2} \times [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{A1} \times K_{A2})^{1/2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) = 8.35$$

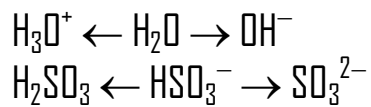


Dal diagramma (punto indicato), il pH della soluzione di NaHCO_3 $C_S = 0.1 \text{ M}$ è il punto medio tra le ascisse $\text{p}K_{A1}$ e $\text{p}K_{A2}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) = 8.35$$

Esempio

Calcolare il pH di una soluzione di NaHSO_3 $C_S = 0.1 \text{ M}$ ($\text{p}K_{A1} = 1.76$, $\text{p}K_{A2} = 7.15$)



Bilancio protonico:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

Bilancio di massa:

$$C_S = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

Trascurando $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ (come si osserva dal diagramma) si ha:

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$[\text{HSO}_3^-] = C_S = 0.1 \text{ M}$$

Sostituendo nelle espressioni di K_{A1} e K_{A2} si ha:

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HSO}_3^-] / K_{A1}$$

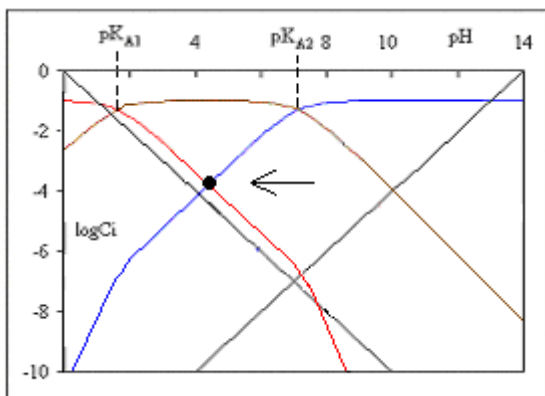
$$[\text{SO}_3^{2-}] = K_{A2} \times [\text{HSO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

da cui si ottiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HSO}_3^-] / K_{A1} = K_{A2} \times [\text{HSO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{A1} \times K_{A2})^{1/2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) = 4.46$$



Verifica dell'approssimazione

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times C_S / K_{A1} = 1.995 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = K_{A2} \times C_S / [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.042 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ non è trascurabile (come si vede dal diagramma logaritmico). Occorre, quindi, utilizzare l'espressione completa del bilancio protonico.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HSO}_3^-] / K_{A1} = K_W / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A2} \times [\text{HSO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

da cui si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [(K_W + K_{A2} \times [\text{HSO}_3^-]) / (1 + [\text{HSO}_3^-] / K_{A1})]^{1/2}$$

Il calcolo può essere fatto con il metodo delle approssimazioni successive.

1) Assumere come valore iniziale $[\text{HSO}_3^-] = C_S$ e si calcola, così, un valore approssimato di $[\text{H}_3\text{O}^+]$, indicato come $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$;

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [(K_W + K_{A2} \times C_S) / (1 + C_S / K_{A1})]^{1/2}$$

2) Poiché $[\text{HSO}_3^-] = C_S$ e conoscendo $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$, si calcolano dei nuovi valori di $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ e $[\text{SO}_3^{2-}]$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 \times [\text{HSO}_3^-] / K_{A1}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}]_1 = K_{A2} \times [\text{HSO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]_1$$

3) Successivamente si calcola un valore più accurato di $[\text{HSO}_3^-]$

$$[\text{HSO}_3^-]_1 = C_S - [\text{H}_2\text{SO}_3]_1 - [\text{SO}_3^{2-}]_1$$

Si ritorna, così, al punto 1 e si calcola un nuovo valore di $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Il ciclo di iterazioni termina quando con due iterazioni successive i valori coincidono entro il 2%.

Da ciò si ottiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.24 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \text{pH} = 4.49$$

$$[\text{HSO}_3^-] = 0.09996 \text{ M}$$

Calcolo del pH di soluzioni tampone

Esempio

Calcolare il pH di una soluzione tampone costituita da NH_4Cl $C_A = 0.1 \text{ M}$ e NH_3 $C_B = 0.1 \text{ M}$ ($\text{p}K_A = 9.24$)

$$C_A + C_B = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

Condizione di elettroneutralità:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = C_A = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_A + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{NH}_3] = C_A + C_B - [\text{NH}_4^+] = C_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times (C_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+])}{(C_A + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}$$

da cui si ricava $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Approssimazione:

Trascurare $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ rispetto a C_A e C_B

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times C_B}{C_A} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_A = 5.75 \times 10^{-10} \text{ M} \quad \text{pH} = 9.24$$

Verifica dell'approssimazione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.75 \times 10^{-10} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 1.74 \times 10^{-4} \text{ M} \text{ (trascurabili rispetto a } C_A \text{ e } C_B)$$

Esempio

Calcolare il pH di una soluzione tampone costituita da NaHCO_3 $C_A = 0.05 \text{ M}$, Na_2CO_3 $C_B = 0.05 \text{ M}$ ($\text{p}K_{A1} = 6.36$, $\text{p}K_{A2} = 10.33$)

$$C_A + C_B = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Condizione di elettroneutralità:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Na}^+] = C_A + 2C_B$$

Sostituendo l'espressione $C_A + C_B = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ nella condizione di elettroneutralità, si ha:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

Dal bilancio di massa si ha:

$$[\text{HCO}_3^-] = (C_A + C_B) - [\text{CO}_3^{2-}] = C_A - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times (C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{C_A - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times (C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{C_A - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}$$

da cui si ricava $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Approssimazione:

Trascurare $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ rispetto a C_A e C_B

$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times C_B}{C_A} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{A2} = 4.68 \times 10^{-11} \text{ M} \quad \text{pH} = 10.33$$

Verifica dell'approssimazione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.68 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.14 \times 10^{-4} \text{ M} \text{ che non è trascurabile rispetto a } C_A \text{ e } C_B (0.05 \text{ M})$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times (C_B - [\text{OH}^-])}{(C_A + [\text{OH}^-])} \quad \text{da cui si ricava } [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{A2} \times (C_A + [\text{OH}^-]) / (C_B - [\text{OH}^-]) = 10^{-10.33} \text{ M} \times (0.05 + 2.14 \times 10^{-4}) \text{ M} / (0.05 - 2.14 \times 10^{-4}) \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.72 \times 10^{-11} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 2.12 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10.33} \text{ M} \times (0.05 + 2.12 \times 10^{-4}) \text{ M} / (0.05 - 2.12 \times 10^{-4}) \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.72 \times 10^{-11} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 2.12 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pH} = 10.33$$

Esempio

Per preparare un tampone fosfato a pH = 7.0 in quale rapporto bisogna mescolare i due sali?

Sistema acido fosforico, H_3PO_4 ($\text{pK}_{\text{A1}} = 2.12$, $\text{pK}_{\text{A2}} = 7.20$, $\text{pK}_{\text{A3}} = 12.33$)

In accordo ai valori di pK_{A} , per preparare il tampone desiderato si deve considerare la coppia $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_{\text{A2}} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.20} \text{ M} / 10^{-7} \text{ M} = 0.631$$

Fissando, ad esempio, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_{\text{A}} = 0.05 \text{ M}$, si ricava $[\text{HPO}_4^{2-}] = C_{\text{B}} = 0.0316 \text{ M}$

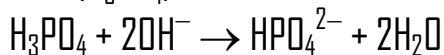
Quindi la soluzione è preparata pesando i sali NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 in accordo al rapporto ottenuto.

Esempio

Si vuole preparare un tampone a $\text{pH} = 11.8$ partendo da 1.2 dm^3 di H_3PO_4 0.15 M . Che quantità di NaOH è necessaria pesare?

Sistema acido fosforico, H_3PO_4 ($\text{pK}_{\text{A}1} = 2.12$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 7.20$, $\text{pK}_{\text{A}3} = 12.33$)

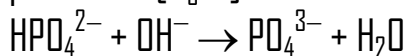
$$\text{moli}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.15 \text{ M} \times 1.2 \text{ dm}^3 = 0.18 \text{ mol}$$



$$\text{moli}(\text{OH}^-) = 2 \times 0.18 \text{ mol} = 0.36 \text{ mol}$$

Occorre trasformare una parte di HPO_4^{2-} in PO_4^{3-}

$$\text{pH} = 11.8 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.58 \times 10^{-12} \text{ M}$$



$$0.18 \quad X \quad 0$$

$$(0.18 - X) \quad 0 \quad X$$

$$[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = K_{\text{A}3}/[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12.33} \text{ M}/1.58 \times 10^{-12} \text{ M} = 0.296$$

$$[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = (X \text{ mol}/1.2 \text{ dm}^3)/((0.18 - X) \text{ mol}/1.2 \text{ dm}^3) = 0.296$$

$$X = 0.0411 \text{ mol}$$

$$\text{moli totali}(\text{OH}^-) = (0.36 + 0.0411) \text{ mol} = 0.4011 \text{ mol} = 16.044 \text{ g}$$

3.4. Capacità tamponante di soluzioni di protoliti polivalenti

Si è dimostrato che per soluzioni di acidi e basi forti, si ha:

$$\eta = 2.3026([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])$$

Per una soluzione di HF, di concentrazione $C_A = 0.05 \text{ M}$ ($\text{p}K_A = 3.17$), si è dimostrato che:

$$\eta = 2.3026([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] + [\text{HF}] \times [\text{F}^-]/C_A)$$

In generale, se la soluzione contiene un acido H_2A , l'espressione di η è:

$$\eta = 2.3026([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{A}] \times [\text{HA}^-]/C_A + 4[\text{H}_2\text{A}] \times [\text{A}^{2-}]/C_A + [\text{HA}^-] \times [\text{A}^{2-}]/C_A)$$

Dimostrazione

Sia data una soluzione contenente una base forte BOH , $C_B \text{ M}$, e un acido debole H_2A , $C_A \text{ M}$. Il bilancio protonico si scrive:

$$C_B = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

$$\eta = dC_B/d\text{pH} = d[\text{OH}^-]/d\text{pH} - d[\text{H}_3\text{O}^+]/d\text{pH} + d[\text{HA}^-]/d\text{pH} + 2d[\text{A}^{2-}]/d\text{pH}$$

Si è già dimostrato che:

$$d[\text{HA}^-]/d\text{pH} = d[\text{HA}^-]/d[\text{H}_3\text{O}^+] \times d[\text{H}_3\text{O}^+]/d\text{pH}$$

$$[\text{HA}^-] = C_A \times K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

Poichè $d[\text{H}_3\text{O}^+]/d\text{pH} = -2.3026[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $d[\text{OH}^-]/d\text{pH} = 2.3026[\text{OH}^-]$, si ha:

$$d[\text{HA}^-]/d\text{pH} = -2.3026([\text{A}^{2-}] \times [\text{HA}^-])/C_A$$

Essendo

$$[\text{A}^{2-}] = C_A \times K_{A1} \times K_{A2} / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \times K_{A2})$$

$$d[\text{A}^{2-}]/d\text{pH} = d[\text{A}^{2-}]/d[\text{H}_3\text{O}^+] \times d[\text{H}_3\text{O}^+]/d\text{pH}$$

$$d[\text{A}^{2-}]/d\text{pH} = 2.3026(2[\text{H}_2\text{A}] \times [\text{A}^{2-}]/C_A + 2[\text{A}^{2-}] \times [\text{HA}^-]/C_A)$$

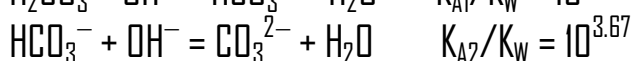
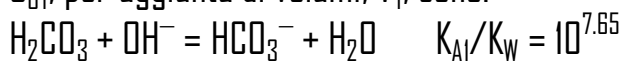
Sostituendo nella condizione del protone, si ottiene l'equazione di η .

3.5. Curva di titolazione di protoliti poliprotici

Acido diprotico

Si consideri la titolazione di un acido diprotico, ad esempio H_2CO_3 ($\text{pK}_{\text{A1}} = 6.36$, $\text{pK}_{\text{A2}} = 10.33$), indicato come H_2A , di concentrazione $C_0 = 0.1 \text{ M}$ e volume iniziale $V_0 = 100 \text{ cm}^3$.

Le reazioni che avvengono nella titolazione con una base forte, come NaOH , a concentrazione C_{OT} , per aggiunta di volumi, V_{T} , sono:



Punto iniziale:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{A1}} - \log C_0) = 3.67$$

Bilancio protonico:



Prima del 1° p.e.:

Trascurando $[\text{A}^{2-}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ si ha:

$$[\text{HA}^-] \approx C_{\text{T}}$$

Dal bilancio di massa si ha:

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = C - [\text{HA}^-] = C - C_{\text{T}}$$

$$C_{\text{T}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_{\text{A1}} = \frac{C_{\text{T}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{C - C_{\text{T}}}$$

Da cui si ha:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{A1}} + \log \frac{f}{1-f}$$

Al 1° p.e.:

Soluzione di NaHA $C \text{ M}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{A1}} + \text{pK}_{\text{A2}}) = 8.34$$

Dopo il 1° p.e. il bilancio di massa si scrive:

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

Sostituendo nel bilancio protonico si ha:

$$C_{\text{T}} + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

$$C_{\text{T}} + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + C + [\text{A}^{2-}]$$

Trascurando $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$

$$[A^{2-}] = C_T - C$$

Dal bilancio di massa:

$$[HA^-] = C - [A^{2-}] = 2C - C_T$$

$$(C_T - C) \times [H_3O^+]$$

$$K_{A2} = \frac{(2C - C_T)}{(C_T - C)}$$

Trascurando $[OH^-]$ si ha:

$$f - 1$$

$$pH = pK_{A2} + \log \frac{f - 1}{2 - f}$$

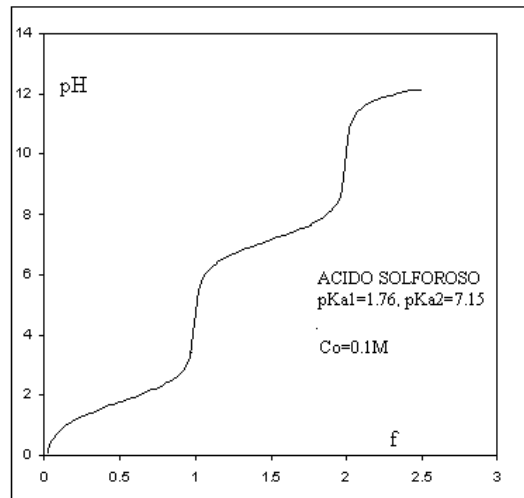
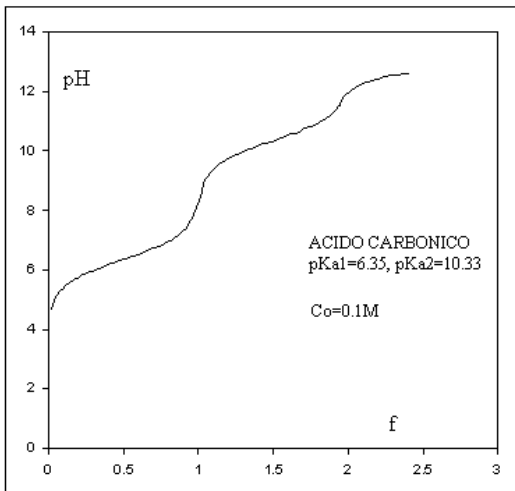
Al II° p.e.:

Soluzione Na_2A C M

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{A2} + pK_W + \log C) = 11.43$$

Dopo il II p.e.:

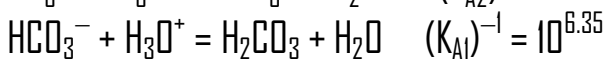
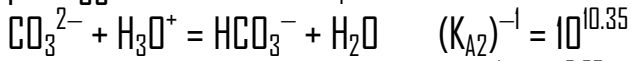
$$pH = pK_W + \log (C_T - 2C) = pK_W + \log (C \times (f - 2))$$



Base diprotica

Si consideri la titolazione di una base, ad esempio Na_2CO_3 , indicata con Na_2A , di concentrazione $C_0 = 0.1 \text{ M}$ e volume iniziale $V_0 = 100 \text{ cm}^3$.

Le reazioni che avvengono nella titolazione con un acido forte, come HCl , a concentrazione C_{OT} , per aggiunta di volumi, V_T , sono:



Punto iniziale:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A2} + \text{p}K_W + \log C_0) = 11.67$$

Bilancio protonico:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] = [\text{OH}^-] + C_T$$

Prima del 1° p.e.:

Trascurando $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ si ha:

$$[\text{HA}^-] \approx C_T$$

Dal bilancio di massa si ha:

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

$$[\text{HA}^-] = C - [\text{A}^{2-}]$$

$$[\text{A}^{2-}] = C - C_T$$

$$K_{A2} = \frac{(C - C_T) \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_T}$$

Da cui si ha:

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{1-f}{f}$$

Al 1° p.e.:

Soluzione di NaHA $C \text{ M}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) = 8.34$$

Dopo il 1° p.e. il bilancio di massa si scrive:

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-]$$

Sostituendo nel bilancio protonico si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] = [\text{OH}^-] + C_T$$

Trascurando $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ si ha:

$$[\text{H}_2\text{A}] = C_T - C$$

Dal bilancio di massa:

$$[\text{HA}^-] = C - [\text{H}_2\text{A}] = 2C - C_T$$

$$K_{A1} = \frac{(2C - C_T) \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{(C_T - C)}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \frac{f-1}{2-f}$$

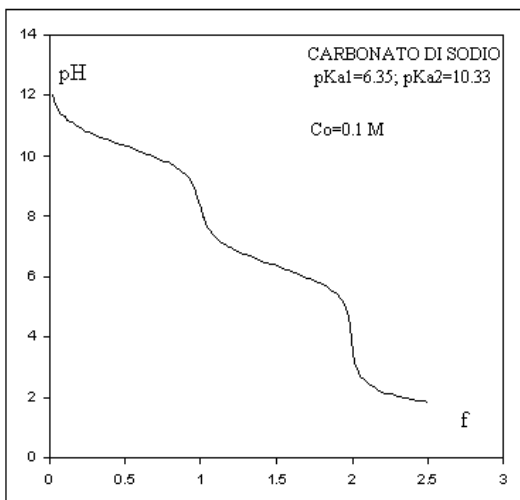
Al I° p.e.:

Soluzione H_2A C M

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} - \log C) = 3.92$$

Dopo il II p.e.:

$$\text{pH} = -\log (C_T - 2C) = -\log (C \times (f-2))$$



3.6. Errore di titolazione di protoliti poliprotici

Si consideri un acido diprotico, H_2A , C M (concentrazione molare) (pK_{A1} , pK_{A2}), titolato con $NaOH$, C_T M. L'acido presenta 2 punti equivalenti: può essere, infatti, titolato come monoprotico ($pH > pK_{A1}$, $pH < pK_{A2}$) oppure come diprotico ($pH > pK_{A2}$).

L'errore di titolazione al I° p.e.:

$$\varphi_1 = C_T - C$$

$$\varphi_{1R} = \varphi_1 / C$$

L'errore di titolazione al II° p.e.:

$$\varphi_2 = C_T - 2C$$

$$\varphi_{2R} = \varphi_2 / 2C$$

Bilancio protonico:

$$C_T + [H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

Bilancio di massa:

$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$\varphi_1 = C_T - C = C_T - [H_2A] - [HA^-] - [A^{2-}] = [OH^-] - [H_3O^+] - [H_2A] + [A^{2-}]$$

$$\varphi_2 = C_T - 2C = C_T - 2[H_2A] - 2[HA^-] - 2[A^{2-}] = [OH^-] - [H_3O^+] - 2[H_2A] - [HA^-]$$

Tali equazioni sono notevolmente semplificate utilizzando i diagrammi logaritmici.

In particolare si ha:

$$\varphi_1 = [A^{2-}] - [H_2A]$$

$$\varphi_2 = [OH^-] - [HA^-]$$

In generale un acido poliprotico H_NA , presenta N punti equivalenti:

$$\varphi_1 = C_T - C \quad \varphi_2 = C_T - 2C \dots \dots \dots \varphi_N = C_T - NC$$

$$\varphi_{1R} = \varphi_1 / C \quad \varphi_{2R} = \varphi_2 / 2C \dots \dots \dots \varphi_{NR} = \varphi_N / NC$$

Si consideri una base diprotica, A^{2-} , C M (concentrazione molare) (pK_{A1} , pK_{A2}), titolata con HCl, C_T M. La base presenta 2 punti equivalenti: può essere, infatti, titolata come monoprotica ($pH > pK_{A1}$, $pH < pK_{A2}$) oppure come diprotica ($pH < pK_{A1}$).

L'errore di titolazione al I° p.e.:

$$\varphi_1 = C_T - C$$

$$\varphi_{1R} = \varphi_1 / C$$

L'errore di titolazione al II° p.e.:

$$\varphi_2 = C_T - 2C$$

$$\varphi_{2R} = \varphi_2 / 2C$$

Bilancio protonico:

$$C_T + [OH^-] = [H_3O^+] + 2[H_2A] + [HA^-]$$

Bilancio di massa:

$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$\varphi_1 = C_T - C = C_T - [H_2A] - [HA^-] - [A^{2-}] = [H_3O^+] - [OH^-] + [H_2A] - [A^{2-}]$$

$$\varphi_2 = C_T - 2C = C_T - 2[H_2A] - 2[HA^-] - 2[A^{2-}] = [H_3O^+] - [OH^-] - [HA^-] - 2[A^{2-}]$$

Tali equazioni sono notevolmente semplificate utilizzando i diagrammi logaritmici.

In particolare si ha:

$$\varphi_1 = [H_2A] - [A^{2-}]$$

$$\varphi_2 = [H_3O^+] - [HA^-]$$

In generale una base poliprotica A^{N-} , presenta N punti equivalenti:

$$\varphi_1 = C_T - C \quad \varphi_2 = C_T - 2C \dots \dots \dots \varphi_N = C_T - NC$$

$$\varphi_{1R} = \varphi_1 / C \quad \varphi_{2R} = \varphi_2 / 2C \dots \dots \dots \varphi_{NR} = \varphi_N / NC$$

Titolando un acido debole diprotico, H_2A , ad esempio, con una base forte, in principio, è possibile cogliere due punti equivalenti dove:

al I° p.e. $pH = 1/2 \times (pK_{A1} + pK_{A2})$

al II° p.e. $pH > pK_{A2}$

La scelta dell'indicatore da utilizzare per la titolazione di un acido poliprotico con una base forte segue le stesse regole di quelle per gli acidi monoprotici ovvero che il $pH_{p.e.}$ deve essere compreso nell'intervallo: $pH = pK_i \pm 1$.

Se si titola un acido debole diprotico al I° p.e. e l'indicatore scelto vira quando $pH_{p.f.}$ è maggiore di $pH_{p.e.}$, c'è un eccesso di base, A^{2-} , rispetto alla specie H_2A quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume, con buona approssimazione, la forma:

$$\varphi_{R1} = [A^{2-}]/C \quad (\text{errore di titolazione positivo})$$

Se, invece, l'indicatore scelto vira quando $pH_{p.f.}$ è minore di $pH_{p.e.}$ abbiamo, questa volta, un eccesso di acido, H_2A , non titolato rispetto a A^{2-} : quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume la forma:

$$\varphi_{R1} = -[H_2A]/C \quad (\text{errore di titolazione negativo})$$

Riassumendo:

$$\varphi_{R1} = ([A^{2-}] - [H_2A])/C \quad \text{che si approssima:}$$

$$\varphi_{R1} = [A^{2-}]/C \quad \text{se } pH_{p.f.} > pH_{p.e.}$$

$$\varphi_{R1} = -[H_2A]/C \quad \text{se } pH_{p.f.} < pH_{p.e.}$$

Se si titola un acido debole diprotico al II° p.e. e l'indicatore scelto vira quando $pH_{p.f.}$ è maggiore di $pH_{p.e.}$, c'è, in questo caso, un eccesso di OH^- , quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume, con buona approssimazione, la forma:

$$\varphi_{R2} = [OH^-]/2C \quad (\text{errore di titolazione positivo})$$

Se, invece, l'indicatore scelto vira quando $pH_{p.f.}$ è minore di $pH_{p.e.}$ abbiamo, questa volta, un eccesso di acido, HA^- , non titolato: quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume la forma:

$$\varphi_{R2} = -[HA^-]/2C \quad (\text{errore di titolazione negativo})$$

Riassumendo:

$$\varphi_{R2} = ([OH^-] - [HA^-])/2C \quad \text{che si approssima:}$$

$$\varphi_{R2} = [OH^-]/2C \quad \text{se } pH_{p.f.} > pH_{p.e.}$$

$$\varphi_{R2} = -[HA^-]/2C \quad \text{se } pH_{p.f.} < pH_{p.e.}$$

Titolando una base diprotica, A^{2-} , ad esempio, con un acido forte, in principio, è possibile cogliere due punti equivalenti dove:

al I° p.e. $pH = 1/2 \times (pK_{A1} + pK_{A2})$

al II° p.e. $pH < pK_{A1}$

La scelta dell'indicatore da utilizzare per la titolazione di una base poliprotica con un acido forte segue le stesse regole di quelle per le basi monoprotiche ovvero che il $pH_{p.e.}$ deve essere compreso nell'intervallo: $pH = pK_i \pm 1$.

Se si titola una base debole diprotica al I° p.e. e l'indicatore scelto vira quando $pH_{p.f.}$ è maggiore di $pH_{p.e.}$, c'è un eccesso di base, A^{2-} , non titolata rispetto alla specie H_2A quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume, con buona approssimazione, la forma:

$$\varphi_{R1} = -[A^{2-}]/C \quad (\text{errore di titolazione negativo})$$

Se, invece, l'indicatore scelto vira quando $pH_{p.f.}$ è minore di $pH_{p.e.}$ abbiamo, questa volta, un eccesso di acido, H_2A : quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume la forma:

$$\varphi_{R1} = [H_2A]/C \quad (\text{errore di titolazione positivo})$$

Riassumendo: $\varphi_{R1} = ([H_2A] - [A^{2-}])/C$ che si approssima:

$$\varphi_{R1} = -[A^{2-}]/C \quad \text{se } pH_{p.f.} > pH_{p.e.}$$

$$\varphi_{R1} = [H_2A]/C \quad \text{se } pH_{p.f.} < pH_{p.e.}$$

Se si titola una base debole diprotica al II° p.e. e l'indicatore scelto vira quando $pH_{p.f.}$ è maggiore di $pH_{p.e.}$, c'è un eccesso di HA^- , quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume, con buona approssimazione, la forma:

$$\varphi_{R2} = -[HA^-]/2C \quad (\text{errore di titolazione negativo})$$

Se, invece, l'indicatore scelto vira quando $pH_{p.f.}$ è minore di $pH_{p.e.}$ abbiamo, questa volta, un eccesso di acido, H_3O^+ , quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume la forma:

$$\varphi_{R2} = [H_3O^+]/2C \quad (\text{errore di titolazione positivo})$$

Riassumendo: $\varphi_{R2} = ([H_3O^+] - [HA^-])/2C$ che si approssima:

$$\varphi_{R2} = -[HA^-]/2C \quad \text{se } pH_{p.f.} > pH_{p.e.}$$

$$\varphi_{R2} = [H_3O^+]/2C \quad \text{se } pH_{p.f.} < pH_{p.e.}$$

Esempio

Si titola una soluzione di H_2SO_3 0.1 M ($\text{pK}_{A1} = 1.76$, $\text{pK}_{A2} = 7.15$) con NaOH 0.1 M. Calcolare l'errore di titolazione al I° punto equivalente se si utilizza come indicatore il metilarancio ($\text{pK}_I = 3.7$) e al II° punto equivalente se si utilizza come indicatore fenolftaleina ($\text{pK}_I = 9.6$).

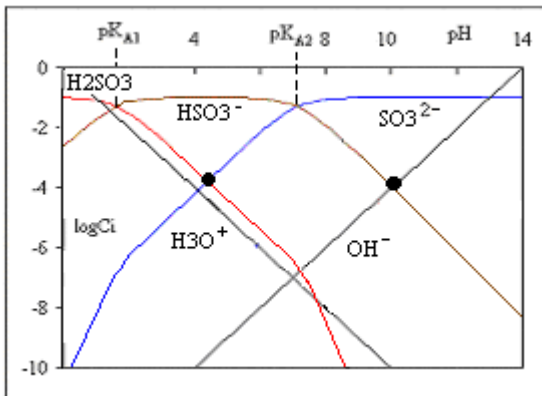
Al I° p.e., si ha una soluzione di NaHSO_3 di concentrazione $C = 0.1 \text{ M}/2 = 0.05 \text{ M}$ (il volume finale è raddoppiato).

Al I° p.e. l'espressione dell'errore è:

$$\varphi_1 = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

che con buona approssimazione assume l'espressione:

$$\varphi_1 = -[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{SO}_3^{2-}]$$



In particolare al I° p.e. si ha:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2}) = 4.45$$

Utilizzando il metilarancio che è un indicatore bicolore (rosso forma acida e arancio forma alcalina) si ha: $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 3.7 + 1 = 4.7$, quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando $\text{pH}_{\text{p.f.}}$ è maggiore del pH al I° p.e. quindi c'è un eccesso di SO_3^{2-} rispetto ad H_2SO_3 .

In particolare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.7} \text{ M}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = 0.05 \text{ M}$$

tramite la K_{A2} è possibile calcolare $[\text{SO}_3^{2-}]$.

Si ha:

$$[\text{SO}_3^{2-}] = K_{A2} \times [\text{HSO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.15} \text{ M} \times 0.05 \text{ M} / 10^{-4.7} \text{ M} = 1.77 \times 10^{-4} \text{ M}$$

E' possibile, inoltre, verificare che $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ in queste condizioni è minore di $[\text{SO}_3^{2-}]$:

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{HSO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{A1} = 0.05 \text{ M} \times 10^{-4.7} \text{ M} / 10^{-1.76} \text{ M} = 5.74 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Quindi l'errore al I° p.e. è:

$$\varphi_{R1\%} = [\text{SO}_3^{2-}] / C \times 100 = (1.77 \times 10^{-4} \text{ M} / 0.05 \text{ M}) \times 100 = 0.4\%$$

Al II° p.e., si ha una soluzione di Na_2SO_3 di concentrazione $C = 0.1 \text{ M}/3 = 0.033 \text{ M}$ (il volume finale è triplicato).

Al II° punto equivalente l'espressione dell'errore è:

$$\varphi_2 = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - 2[\text{H}_2\text{SO}_3] - [\text{HSO}_3^-]$$

che con buona approssimazione assume l'espressione:

$$\varphi_2 = [\text{OH}^-] - [\text{HSO}_3^-]$$

In particolare al II° punto equivalente si ha:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{W}} + \log C + \text{p}K_{\text{A}2}) = \frac{1}{2}(14 - 1.48 + 7.15) = 9.84$$

Utilizzando la fenolftaleina che è un indicatore monocoloro (incolore forma acida e rosa intenso forma alcalina) con buona approssimazione si può ritenere che il colore rosa intenso si manifesta quando $\text{pH} = \text{p}K_1 + 0.4$, quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando: $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 9.6 + 0.4 = 10.0$, valore di pH maggiore del II° p.e. quindi c'è un eccesso di base. In particolare:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

L'espressione dell'errore è:

$$\varphi_{\text{R}2\%} = ([\text{OH}^-]/2C) \times 100$$

$$\varphi_{\text{R}2\%} = (10^{-4} \text{ M}/0.066 \text{ M}) \times 100 = 0.15\%$$

Esempio

Si titola una soluzione di H_2CO_3 0.1 M ($\text{pK}_{A1} = 6.36$, $\text{pK}_{A2} = 10.33$) con NaOH 0.1 M. Calcolare l'errore di titolazione al I° punto equivalente se si utilizza come indicatore blu bromotimolo ($\text{pK}_I = 7.1$) e al II° punto equivalente se si utilizza come indicatore giallo alizarina R ($\text{pK}_I = 11$).

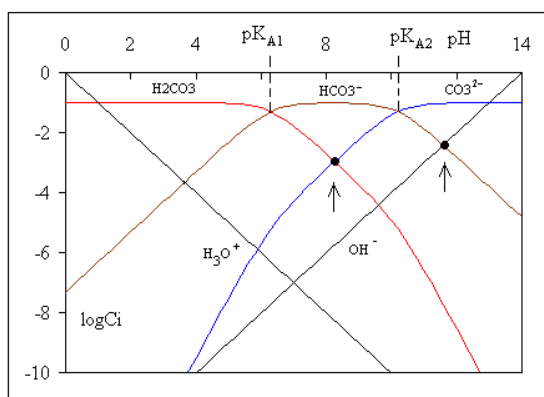
Al I° p.e., si ha una soluzione di NaHCO_3 di concentrazione $C = 0.1 \text{ M}/2 = 0.05 \text{ M}$ (il volume finale è raddoppiato).

Al I° p.e. l'espressione dell'errore è:

$$\varphi_I = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

che con buona approssimazione assume l'espressione:

$$\varphi_I = -[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}]$$



In particolare al I° p.e. si ha:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2}) = 8.34$$

Utilizzando il blu bromotimolo che è un indicatore bicolore (giallo forma acida e blu forma alcalina) si ha: $\text{pH}_{p.f.} = 7.1 + 1 = 8.1$, quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando $\text{pH}_{p.f.}$ è minore del pH al I° p.e. quindi c'è un eccesso di H_2CO_3 rispetto a CO_3^{2-} .

In particolare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8.1} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.05 \text{ M}$$

tramite la K_{A1} è possibile calcolare $[\text{H}_2\text{CO}_3]$.

Si ha:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{A1} = 0.05 \text{ M} \times 10^{-8.1} \text{ M} / 10^{-6.36} = 9.10 \times 10^{-4} \text{ M}$$

È possibile, inoltre, verificare che $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ in queste condizioni è maggiore di $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \times K_{A1} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.05 \text{ M} \times 10^{-10.33} \text{ M} / 10^{-8.1} \text{ M} = 2.94 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Quindi l'errore al I° p.e. è:

$$\varphi_{R\%} = -[\text{H}_2\text{CO}_3] / C \times 100 = -(9.10 \times 10^{-4} \text{ M} / 0.05 \text{ M}) \times 100 = -1.8\%$$

Al II° p.e., si ha una soluzione di Na_2CO_3 di concentrazione $C = 0.1 \text{ M}/3 = 0.033 \text{ M}$ (il volume finale è triplicato).

Al II° punto equivalente l'espressione dell'errore è:

$$\varphi_2 = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{HCO}_3^-]$$

che con buona approssimazione assume l'espressione:

$$\varphi_2 = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-]$$

In particolare al II° punto equivalente si ha:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{W}} + \log C + \text{p}K_{\text{A}2}) = \frac{1}{2}(14 - 1.48 + 10.33) = 11.42$$

Utilizzando il giallo alizarina R che è un indicatore bicolore (giallo forma acida e rosso arancio forma alcalina) con buona approssimazione si può ritenere che il colore rosso arancio si manifesta quando $\text{pH} = \text{p}K_1 + 1$, quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando: $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 11 + 1 = 12$, valore di pH maggiore del II° p.e. quindi c'è un eccesso di base. In particolare:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2.0} \text{ M}$$

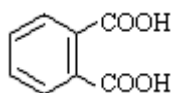
L'espressione dell'errore è:

$$\varphi_{\text{R}2\%} = ([\text{OH}^-]/2C) \times 100$$

$$\varphi_{\text{R}2\%} = (10^{-2.0} \text{ M}/0.066 \text{ M}) \times 100 = 15.1\%$$

Esempio

Si titola una soluzione di acido ftalico, H_2Ft 0.1 M ($pK_{A1} = 2.95$, $pK_{A2} = 5.40$) con NaOH 0.1 M. Calcolare l'errore di titolazione al I° punto equivalente se si utilizza come indicatore metilarancio ($pK_I = 3.7$) e al II° punto equivalente se si utilizza come indicatore rosso cresolo ($pK_I = 8.2$).



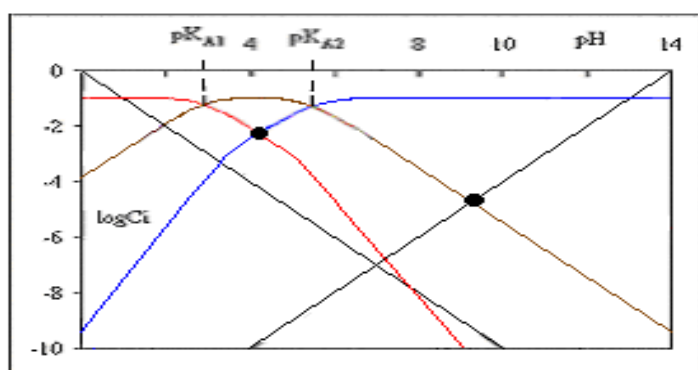
Al I° p.e., si ha una soluzione di $NaHFt$ di concentrazione $C = 0.1 M/2 = 0.05 M$ (il volume finale è raddoppiato).

Al I° p.e. l'espressione dell'errore è:

$$\varphi_1 = [OH^-] - [H_3O^+] - [H_2Ft] + [Ft^{2-}]$$

che con buona approssimazione assume l'espressione:

$$\varphi_1 = -[H_2Ft] + [Ft^{2-}]$$



In particolare al I° p.e. si ha:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) = 4.17$$

Utilizzando il metilarancio che è un indicatore bicolore (rosso forma acida e arancio forma alcalina) si ha: $pH_{p.f.} = 3.7 + 1 = 4.7$, quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando $pH_{p.f.}$ è maggiore del pH al I° p.e. quindi c'è un eccesso di Ft^{2-} rispetto a H_2Ft . In particolare:

$[H_3O^+] = 10^{-4.7}$ M considerando $[HFt^-] = 0.05$ M, tramite la K_{A2} è possibile calcolare $[Ft^{2-}]$.

Si ha:

$$[Ft^{2-}] = [HFt^-] \times K_{A2} / [H_3O^+] = 0.05 M \times 10^{-5.40} M / 10^{-4.7} = 9.98 \times 10^{-3} M$$

E' possibile, inoltre, verificare che $[H_2Ft]$ in queste condizioni è minore di $[Ft^{2-}]$:

$$[H_2Ft] = [HFt^-] \times [H_3O^+] / K_{A1} = 0.05 M \times 10^{-4.7} M / 10^{-2.95} M = 8.89 \times 10^{-4} M$$

Quindi l'errore al I° p.e. è:

$$\varphi_{R1\%} = [Ft^{2-}] / C \times 100 = (9.98 \times 10^{-3} M / 0.05 M) \times 100 = 20\%$$

Al II° p.e., si ha una soluzione di Na_2Ft di concentrazione $C = 0.1 \text{ M}/3 = 0.033 \text{ M}$ (il volume finale è triplicato).

Al II° punto equivalente l'espressione dell'errore è:

$$\varphi_2 = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - 2[\text{H}_2\text{Ft}] - [\text{HFt}^-]$$

che con buona approssimazione assume l'espressione:

$$\varphi_2 = [\text{OH}^-] - [\text{HFt}^-]$$

In particolare al II° punto equivalente si ha:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{W}} + \log C + \text{p}K_{\text{A}2}) = \frac{1}{2}(14 - 1.48 + 5.40) = 8.96$$

Utilizzando il rosso cresolo che è un indicatore bicolore (giallo forma acida e rosso arancio forma alcalina) con buona approssimazione si può ritenere che il colore rosso arancio si manifesta quando $\text{pH} = \text{p}K_1 + 1$, quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando: $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 8.2 + 1 = 9.2$, valore di pH maggiore del II° p.e. quindi c'è un eccesso di base. In particolare:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4.8} \text{ M}$$

L'espressione dell'errore è:

$$\varphi_{\text{R}2\%} = [\text{OH}^-]/2C \times 100$$

$$\varphi_{\text{R}2\%} = (10^{-4.8} \text{ M}/0.066 \text{ M}) \times 100 = 0.024\%$$

Utilizzando, invece, la fenolftaleina che è un indicatore monocoloro (incolore forma acida e rosa intenso forma alcalina) con buona approssimazione si può ritenere che il colore rosa intenso si manifesta quando $\text{pH} = \text{p}K_1 + 0.4$, quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando: $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 9.6 + 0.4 = 10.0$, valore di pH maggiore del II° p.e. quindi c'è un eccesso di base. In particolare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10.0} \text{ M}$$

L'espressione dell'errore è:

$$\varphi_{\text{R}2\%} = [\text{OH}^-]/2C \times 100$$

$$\varphi_{\text{R}2\%} = (10^{-4} \text{ M}/0.066 \text{ M}) \times 100 = 0.15\%$$

Questo risultato giustifica l'uso del biftalato di potassio come standard primario in alcalimetria.

Esempio

Si titola una soluzione di Na_2CO_3 0.1 M ($\text{p}K_{A1} = 6.36$, $\text{p}K_{A2} = 10.33$) con HCl 0.1 M. Calcolare l'errore di titolazione al I° punto equivalente se si utilizza come indicatore fenolftaleina ($\text{p}K_I = 9.6$) e al II° punto equivalente se si utilizza come indicatore metilarancio ($\text{p}K_I = 3.7$).

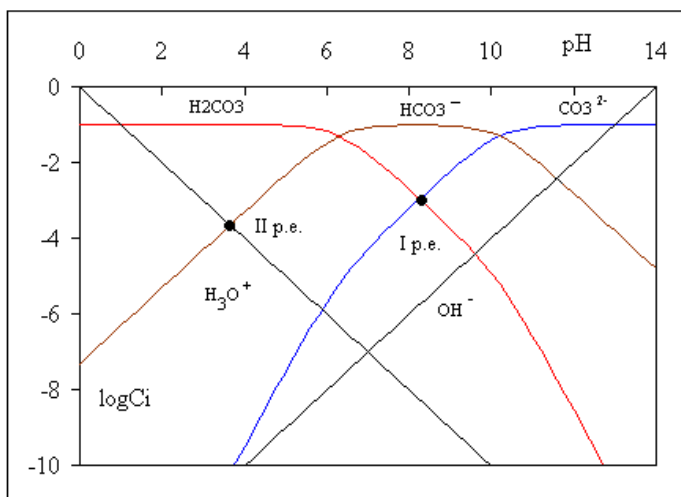
Al I° p.e., si ha una soluzione di NaHCO_3 di concentrazione $C = 0.1 \text{ M}/2 = 0.05 \text{ M}$ (il volume finale è raddoppiato).

Al I° p.e. l'espressione dell'errore è:

$$\varphi_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}]$$

che con buona approssimazione assume l'espressione:

$$\varphi_1 = [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}]$$



In particolare al I° p.e. si ha:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) = 8.34$$

Utilizzando la fenolftaleina che è un indicatore monocoloro (incolore forma acida e rosa intenso forma alcalina) con buona approssimazione si può ritenere che l'incolore si manifesta quando $\text{pH} = \text{p}K_I - 1$ (a differenza nel passaggio dall'incolore al rosa intenso), quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando: $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 9.6 - 1 = 8.6$, valore di pH maggiore del I° p.e. quindi c'è un eccesso di base, CO_3^{2-} , non titolato.

In particolare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8.6} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.05 \text{ M, tramite la } K_{A2} \text{ è possibile calcolare } [\text{CO}_3^{2-}].$$

Si ha:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \times K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.05 \text{ M} \times 10^{-10.33} \text{ M} / 10^{-8.6} = 9.31 \times 10^{-4} \text{ M}$$

E' possibile, inoltre, verificare che $[H_2CO_3]$ in queste condizioni è minore di $[CO_3^{2-}]$:

$$[H_2CO_3] = [HSO_3^-] \times [H_3O^+] / K_{A1} = 0.05 \text{ M} \times 10^{-8.6} \text{ M} / 10^{-6.36} \text{ M} = 2.88 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Quindi l'errore al 1° p.e. è:

$$\varphi_{R1\%} = [CO_3^{2-}] / C \times 100 = (9.31 \times 10^{-4} \text{ M} / 0.05 \text{ M}) \times 100 = 2\%$$

Al II° p.e., si ha una soluzione di H_2CO_3 di concentrazione $C = 0.1 \text{ M}/3 = 0.033 \text{ M}$ (il volume finale è triplicato).

Al II° punto equivalente l'espressione dell'errore è:

$$\varphi_2 = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

che con buona approssimazione assume l'espressione:

$$\varphi_2 = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HCO}_3^-]$$

In particolare al II° punto equivalente si ha:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{A}1} - \log C) = \frac{1}{2}(6.36 + 1.48) = 3.92$$

Utilizzando il metilarancio che è un indicatore bicolore (rosso forma acida e giallo forma alcalina) con buona approssimazione si può ritenere che il colore rosso si manifesta quando $\text{pH} = \text{p}K_1 - 1$, quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando: $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 3.7 - 1 = 2.7$, valore di pH minore del II° p.e. quindi c'è un eccesso di acido. In particolare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2.7} \text{ M}$$

L'espressione dell'errore è:

$$\varphi_{\text{R}2\%} = ([\text{H}_3\text{O}^+]/2C) \times 100$$

$$\varphi_{\text{R}2\%} = (10^{-2.7} \text{ M}/0.066 \text{ M}) \times 100 = 3\%$$

Questo risultato giustifica l'uso di sali come Na_2CO_3 , Ti_2CO_3 e KHCO_3 come standard primari in acidimetria.

3.7. Titolabilità di protoliti deboli poliprotici

Un protolita polivalente possiede N punti equivalenti, tutti impiegabili in una titolazione acido-base. Una sostanza è titolabile in un dato punto equivalente se la sua determinazione si effettua con $\varphi_R \leq (\pm 0.001)$.

Occorre scegliere quale sia il miglior punto equivalente, così da condurre la titolazione con il minore errore.

Titolando al I° p.e. un acido debole diprotico, ad esempio, con NaOH adoperando un indicatore visuale che comporta l'arresto dell'aggiunta di titolante quando $\text{pH}_{\text{p.f.}} = \text{pH}_{\text{p.e.}} + 1$ (è equivalente a: $[\text{A}^{2-}]_{\text{p.f.}}/[\text{A}^{2-}]_{\text{p.e.}} = 10$), l'espressione dell'errore relativo percentuale assume la forma:

$$\varphi_{R1} = [\text{A}^{2-}]_{\text{p.f.}}/C \leq \pm 0.001 = 10 \times [\text{A}^{2-}]_{\text{p.e.}}/C \leq \pm 0.001$$

Considerando che $[\text{HA}^-]_{\text{p.e.}} = C$, tramite la K_{A2} è possibile calcolare $[\text{A}^{2-}]_{\text{p.e.}}$.

Quindi si ha:

$$[\text{A}^{2-}]_{\text{p.e.}} = [\text{HA}^-]_{\text{p.e.}} \times K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{p.e.}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{p.e.}} = (K_{A1} \times K_{A2})^{1/2}$$

$$\varphi_{R1} = 10 \times C \times K_{A2} / (C \times (K_{A1} \times K_{A2})^{1/2}) \leq \pm 1 \times 10^{-3}$$

Segue, quindi, che nel caso di un acido diprotico, per la titolabilità del I° punto equivalente deve essere:

$$(K_{A1} \times C) \geq 1 \times 10^{-6} \quad (\text{come per gli acidi monoprotici})$$

$$\frac{K_{A2}}{K_{A1}} \leq 1 \times 10^{-8}$$

Per i sistemi poliprotici occorre considerare le stesse equazioni estese alle costanti successive:

K_{AN} e $K_{A(N+1)}$

Titolando al II° p.e. un acido debole diprotico, ad esempio, con NaOH adoperando un indicatore visuale che comporta l'arresto dell'aggiunta di titolante quando $\text{pH}_{\text{p.f.}} = \text{pH}_{\text{p.e.}} + 1$ (è equivalente a: $[\text{OH}^-]_{\text{p.f.}}/[\text{OH}^-]_{\text{p.e.}} = 10$), l'espressione dell'errore relativo percentuale assume la forma:

$$\varphi_{R2} = [\text{OH}^-]_{\text{p.f.}}/2C \leq \pm 0.001 = 10 \times [\text{OH}^-]_{\text{p.e.}}/2C \leq \pm 0.001$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{p.e.}} = (K_W \times C / K_{A2})^{1/2}$$

$$\varphi_{R2} = 10 \times [\text{OH}^-]_{\text{p.e.}}/2C = (10/2C)(K_W \times C / K_{A2})^{1/2} \leq \pm 1 \times 10^{-3}$$

Segue, quindi, che nel caso di un acido diprotico, per la titolabilità del II° punto equivalente deve essere:

$$(K_{A2} \times C) \geq 2.5 \times 10^{-7}$$

Analoghe equazioni sono valide per le basi poliprotiche.

Esercizi

N°1

Calcolare il pH e la capacità tamponante di una soluzione di NaHC_2O_4 0.05 M ($\text{pK}_{A1} = 1.25$, $\text{pK}_{A2} = 4.27$).

(R: $\text{pH} = 2.93$, $\eta = 9.84 \times 10^{-3}$ M)

N°2

Calcolare il pH e la capacità tamponante di una soluzione 0.025 M di ftalato acido di potassio, KHFt , ($\text{pK}_{A1} = 2.95$, $\text{pK}_{A2} = 5.41$).

(R: $\text{pH} = 4.19$, $\eta = 6.25 \times 10^{-3}$ M)

N°3

Si consideri una soluzione di acido tartarico, H_2T ($\text{pK}_{A1} = 3.02$, $\text{pK}_{A2} = 4.53$) che rappresenta l'acido in maggiore quantità nel vino.

Valutare il pH e la capacità tamponante in corrispondenza dei due punti equivalenti ammettendo che la concentrazione dell'acido tartarico al I° punto equivalente sia 0.050 M e quella al II° punto equivalente sia 0.033 M. Calcolare, inoltre, l'errore di titolazione ai due punti equivalenti avendo utilizzato come indicatore visuale giallo metile ($\text{pK}_I = 3.3$) per il primo punto equivalente e il rosso fenolo ($\text{pK}_I = 7.8$) per il secondo punto equivalente.

(R: I° punto equivalente: $\text{pH} = 3.78$, $\eta = 5.43 \times 10^{-2}$ M, $\varphi_{R\%} = 58\%$;

II° punto equivalente: $\text{pH} = 8.52$, $\eta = 1.52 \times 10^{-5}$ M, $\varphi_{R\%} = \pm 0.005\%$)

