

## 2. Equilibri acido–base in sistemi monoprotici

(Skoog *et al.*, Cap.9, Cap.14 e Cap.15)

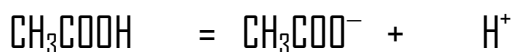
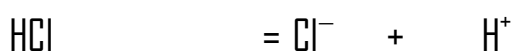
<b>Numero paragrafo</b>	<b>Argomento</b>	<b>Pagina</b>
2.1	Definizione di acidi e basi (Teoria di Brønsted–Lowry)	2
2.2	Il bilancio del protone (Condizione del protone)	8
2.3	Titolazioni volumetriche acido–base	12
2.4	Capacità tamponante di soluzioni di protoliti forti	16
2.5	Individuazione punto finale: Indicatori acido–base	18
2.6	Errore di titolazione di protoliti forti	21
2.7	Errore di titolazione di protoliti forti a un punto finale fissato	23
2.8	Diagramma logaritmico dell'acqua	24
2.9	Diagramma logaritmico di un protolita debole	25
2.10	Diagramma di distribuzione di un protolita debole	27
2.11	Calcolo del pH di soluzioni di protoliti monoprotici	28
2.12	Curva di titolazione di protoliti deboli monoprotici	36
2.13	Errore di titolazione di protoliti deboli monoprotici	41
2.14	Titolabilità di protoliti deboli monoprotici	47
	Esercizi di ricapitolazione	48

## 2.1. Definizione di acido e di base (Teoria di Brönsted–Lowry)

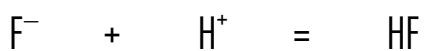
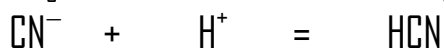
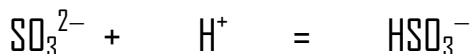
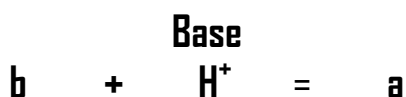
La teoria di Brönsted–Lowry afferma che:

Acido (**a**): Specie molecolare o ionica che può cedere protoni ( $H^+$ )

Base (**b**): Specie molecolare o ionica capace di accettare protoni ( $H^+$ )



Sostanze gassose acide:

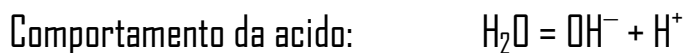


La **coppia a–b** si chiama coppia acido–base coniugata (**b** è la base coniugata dell'acido **a** e viceversa). Gli acidi e le basi si possono chiamare anche **protoliti** (sostanze che cedono o acquistano protoni). Sperimentalmente, si osserva che:

- Non esistono protoni liberi ( $H^+$ )
- Un acido svolge la sua funzione (cedere  $H^+$ ) solo in presenza di una base, che può accettare  $H^+$ )

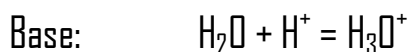
## Equilibri acido–base in acqua

L'acqua è un anfotita (o specie anfiprotica, sostanza che si comporta sia da acido sia da base):

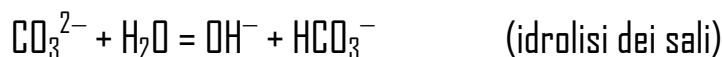
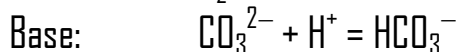
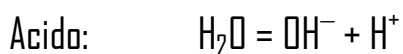


Le reazioni descritte di seguito sono tutti equilibri acido-base:

– aggiunta di un acido in acqua (es: acido formico  $HCOOH$ ):



– aggiunta di una base in acqua (es:  $Na_2CO_3 \rightarrow Na^+ + CO_3^{2-}$ ):

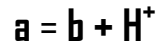


Effetto livellante del solvente:

- Soluzioni acquose di acidi contengono  $H_3O^+$  come acido più forte
- Soluzioni acquose di basi contengono  $OH^-$  come base più forte

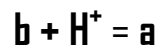
## Misura della forza dei protoliti

Si può definire la costante acida per l'equilibrio:



$$K_A^0 = \frac{[b] \times [H^+]}{[a]}$$

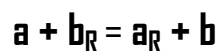
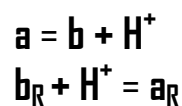
Analogamente per la base coniugata si ha la costante basica (o idrolisi)



$$K_B^0 = K_I^0 = \frac{[a]}{[b] \times [H^+]} = (K_A^0)^{-1}$$

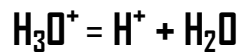
Per ogni coppia acido–base occorre definire solo  $K_A^0$ .

Considerando che non esistono protoni liberi in soluzione,  $K_A^0$  non si può misurare. La forza di un protolita (acido o base) si definisce rispetto a una coppia acido–base di riferimento,  $a_R$ – $b_R$ , con costante acida  $K_R^0$



$$K_A = \frac{[a] \times [b_R]}{[a_R] \times [b]} = K_A^0 / K_R^0$$

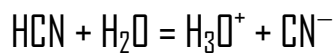
La grandezza  $K_A$  si può misurare. La coppia  $a_R$ – $b_R$  scelta come riferimento è  $a_R = H_3O^+$ ,  $b_R = H_2O$ .



$$K_R^0 = \frac{[H_2O] \times [H^+]}{[H_3O^+]}$$

Per la coppia di riferimento si pone, per definizione,  $K_R^0 = 1$  e quindi:

$$K_A = \frac{[a] \times [b_R]}{[a_R] \times [b]} = K_A^0$$



$$K_{A(HCN)} = \frac{[CN^-] \times [H_3O^+]}{[HCN] \times [H_2O]}$$

Poiché l'acqua è poco dissociata, a 25° C  $[H_2O] = (1000 \text{ g}/18 \text{ (g/mol)})/1 \text{ dm}^3 = 55.5 \text{ M} =$  costante, è inglobata nella costante acida (cioè si suppone  $\{H_2O\} = 1$  attività unitaria).

$$K_{A(HCN)} = \frac{[CN^-] \times [H_3O^+]}{[HCN]}$$

I protoliti si distinguono in:

– forti

- Acidi ( $K_A > 10^3$ ): HCl, HBr, HI, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>3</sub>
- Basi ( $K_B > 10^3$ ): KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>S, Ba(OH)<sub>2</sub>

– deboli:

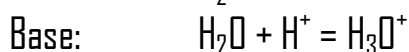
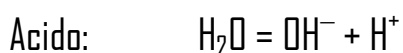
- Acidi ( $K_A < 10^{-2}$ ): HF, HCN, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- Basi ( $K_B < 10^{-2}$ ): NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CN<sup>-</sup>

Inoltre, essi si differenziano in:

- **protoliti monoprotici**: scambiano 1 solo protone (HCl, HBr, HF, HCN, KOH, NaOH)
- **protoliti poliprotici** (diprotici, triprotici, ecc...): scambiano più di 1 protone ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ )

## Equilibrio ionico dell'acqua

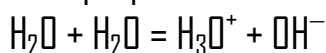
Si può scrivere:



$$K_{A(\text{H}_2\text{O})} = \frac{[\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_{A(\text{H}_2\text{O})} \times [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = K_W \quad 25^\circ \text{C} \quad K_W = 10^{-14} \text{ M}^2$$

In acqua pura:



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

Dalla costante  $K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$ , le concentrazioni di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e di  $\text{OH}^-$  non sono indipendenti:

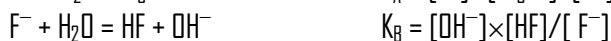
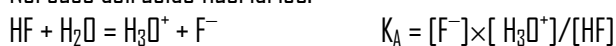
$$[\text{OH}^-] = K_W / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Assegnata una coppia acido–base coniugata, si dimostra che esiste la relazione:

$$K_A \times K_B = K_W$$

Dimostrazione:

Nel caso dell'acido fluoridrico:



Moltiplicando e dividendo per  $[\text{OH}^-]$ :

$$K_A = \frac{[\text{F}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{F}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = K_W / K_B$$

## Definizione di pH

In una soluzione acquosa contenente vari acidi, HF, HCN, HNO<sub>2</sub>, si può scrivere:

$$K_{A(HF)}^0 \times \frac{\{HF\}}{\{F^-\}} = K_{A(HCN)}^0 \times \frac{\{HCN\}}{\{CN^-\}} = K_{A(HF)}^0 \times \frac{\{HNO_2\}}{\{NO_2^-\}} = \{H^+\}$$

Considerando la coppia di riferimento H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O si ha:

$$K_R^0 \times \frac{[H_3O^+]}{[H_2O]} = [H^+]$$

Poichè  $K_R^0 = 1$  e  $\{H_2O\} = 1$ , si ha:  $[H^+] = [H_3O^+]$

Si definisce pH la grandezza:

$$pH = -\log \{H^+\} = -\log \{H_3O^+\}$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

**E' comodo considerare anche  $pK = -\log K$**

La posizione degli equilibri acido-base è regolata dall'attività del protone, che determina il rapporto  $\{a\}/\{b\}$

## 2.2. Il bilancio del protone (Condizione del protone)

**Nello studio degli equilibri le costanti di reazione sono scritte in termini di concentrazione (studio di soluzioni molto diluite o contenenti un sale inerte disciolto (mezzo ionico costante) in concentrazioni elevate 0.1–1 M).**

Per lo studio degli equilibri in soluzione, si possono scrivere equazioni generali relative a:

- BILANCIO DI MASSA
- BILANCIO DI CARICA (CONDIZIONE DI ELETTRONEUTRALITA')
- ESPRESSIONE DELLE COSTANTI DI EQUILIBRIO

Esempio

### **Soluzione di HF 0.1 M.**

Bilancio di massa:  $C_A = [HF] + [F^-]$

Bilancio di carica:  $[H_3O^+] = [OH^-] + [F^-]$

Esempio

### **Soluzione $Na_2HPO_4$ 0.1 M.**

Bilanci di massa:

$C_S = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

$[Na^+] = 2C_S$

Bilancio di carica:  $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$

Esempio

### **Soluzione 0.05 M $NH_3$ e 0.1 M $NH_4Cl$ .**

Bilanci di massa:

$(0.05 + 0.1) M = 0.15 M = [NH_3] + [NH_4^+]$

$[Cl^-] = 0.1 M$

Bilancio di carica:  $[H_3O^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Cl^-]$

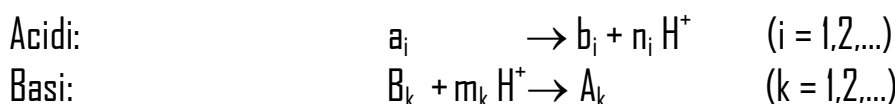
Nel caso di equilibri acido–base si può scrivere un'equazione che si chiama BILANCIO PROTONICO O CONDIZIONE DEL PROTONE.

Il bilancio protonico contiene solo specie che partecipano a equilibri acido–base. L'equazione si può ricavare combinando il bilancio di massa con il bilancio di carica.

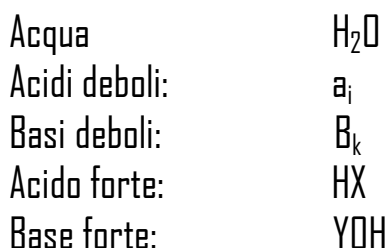
Considerando che **non esistono protoni liberi in soluzione**, il bilancio protonico afferma che: ***il numero di equivalenti di protoni ceduti deve essere uguale al numero di equivalenti dei protoni acquistati.***

Si consideri una soluzione contenente acidi e basi, sia monoprotici sia poliprotici.

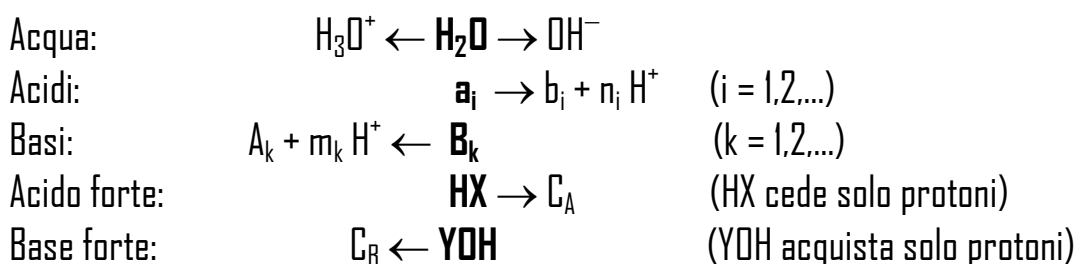
Si ha:



Occorre scegliere la forma dei protoliti di partenza (livello zero), incluso  $H_2O$ . Se la soluzione contiene un acido forte  $HX$  ( $C_A$ ), una base forte  $YOH$  ( $C_B$ ), acidi deboli  $a_i$  e basi deboli  $B_k$ , si ha:



Considerando gli equilibri:

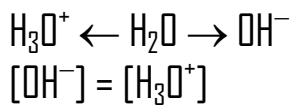


Occorre uguagliare la somma delle concentrazioni delle specie che si formano dalle reazioni che cedono  $H^+$  a quelle che consumano  $H^+$  (moltiplicandoli per il numero di protoni che scambiano):



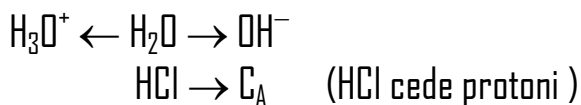
Esempio

**Acqua pura.**



Esempio

**Soluzione di HCl 0.1 M.**



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 + [\text{OH}^-]$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \text{ M} \quad \text{pH} = 1.0$$

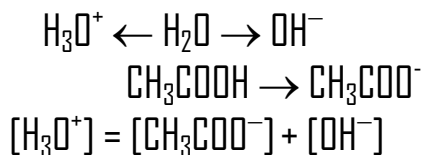
Il bilancio di carica si scrive:

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

In tale equazione compare anche  $[\text{Cl}^-]$ , specie che non partecipa ad equilibri acido-base. Sostituendo il bilancio di massa  $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$  nel bilancio di carica, si ottiene il bilancio protonico.

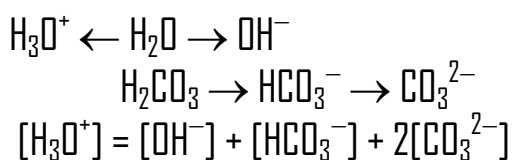
Esempio

**Soluzione di CH<sub>3</sub>COOH 0.1 M.**



Esempio

**Soluzione di H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.05 M.**



Esempio

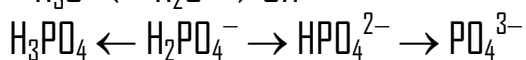
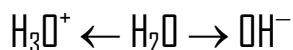
**Soluzione HCl 0.1 M e NaOH 0.25 M.**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 0.25 = 0.1 + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 0.25 - 0.1 + [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.15 \text{ M} \quad \text{pH} = 13.2$$

Esempio

**Scrivere il bilancio protonico per una soluzione di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0.2 M.**



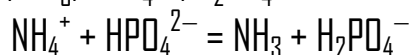
$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$$

Il bilancio protonico dipende dalla scelta delle specie di partenza. Nel caso in cui ci siano differenti reagenti, **occorre scegliere le specie realmente presenti in soluzione come specie di partenza**. In tal modo, sostituendo le espressioni delle costanti di equilibrio, si ottiene un'equazione finale in cui compaiono le specie predominanti in soluzione.

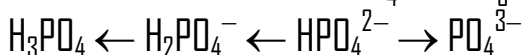
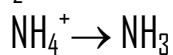
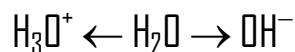
Esempio

**Scrivere il bilancio protonico per una soluzione di  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  0.1 M.**

Possibili specie di partenza:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$



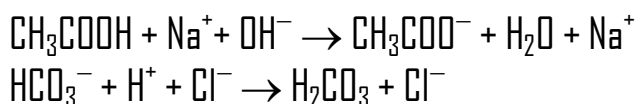
$$K = K_{A(\text{NH}_4)} / K_{A2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 10^{-9.24} / 10^{-7.2} = 10^{-2.04}$$



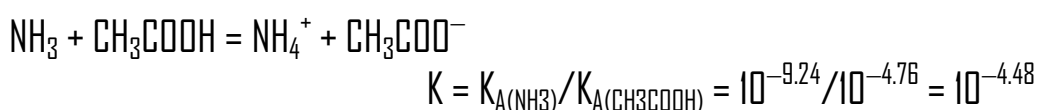
$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

## 2.3. Titolazioni volumetriche acido–base

Le reazioni tra una sostanza basica e un acido forte e tra una sostanza acida e una base forte hanno tutti i requisiti affinché possano essere impiegate come metodi di analisi.



La reazione tra protoliti deboli, in generale, non sono utilizzabili per determinazioni analitiche:



La **titolazione** è una procedura di laboratorio per determinare l'ammontare o la concentrazione (o **titolo**) di una sostanza a concentrazione incognita (**titolando**). Consiste nella misura della quantità di reattivo, detto **titolante** (aggiunto come soluzione a concentrazione nota) necessaria per raggiungere l'equivalenza (uguaglianza degli equivalenti di titolando con gli equivalenti di titolante), secondo una reazione specifica.

Se  $C$  è la concentrazione (espressa in molarità) del titolando e  $C_T$  è quella del titolante (in molarità), per la titolazione di HCl con NaOH si ha:

$$C_T = C$$

Nel caso della titolazione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con NaOH

$$C_T = 2C$$

Utilizzando, invece, le concentrazioni in equivalenti/ $\text{dm}^3$  ( $N_T$  e  $N$ , rispettivamente per il titolante e il titolando) è valida sempre l'equazione:

$$N_T = N$$

**Titolazione volumetrica:** determinazione del titolo di una soluzione dalla misura del volume di soluzione di titolante aggiunto.

**Titolazione per pesata:** determinazione del titolo di una soluzione dalla misura del peso della soluzione di titolante aggiunto.

**Punto equivalente (p.e.):** punto teorico della titolazione in cui il numero di equivalenti del titolando e del titolante sono uguali.

**Punto finale (p.f.):** punto della titolazione in cui si arresta l'aggiunta di titolante a seguito di una variazione di una proprietà chimico–fisica della soluzione (variazione di colore, variazione di potenziale, ecc...), che indica il termine della reazione.

**Errore di titolazione:** deriva dalla non coincidenza tra il punto equivalente e il punto finale della titolazione.

I metodi di analisi che utilizzano reazioni acido–base si suddividono in:

- ✓ **Titolazioni di basi con acidi forti (acidimetria)**
- ✓ **Titolazioni di acidi con basi forti (alcalimetria)**

### Curva di titolazione di protoliti forti

La curva di titolazione rappresenta l'andamento del pH in funzione del volume di titolante aggiunto (oppure di una grandezza analoga).

La titolazione di un acido forte, di volume  $V_0$  e concentrazione iniziale  $C_0$  (es.  $V_0 = 50 \text{ cm}^3$  e  $C_0 = 0.1 \text{ M}$ ), consiste nell'aggiunta di volumi crescenti,  $V_T$ , di una soluzione di base forte (es.: NaOH) di concentrazione  $C_{OT}$  (in genere  $0.1 \text{ M}$ ).

Nel corso della titolazione la concentrazione totale di titolante ( $C_T$ ) è:

$$C_T = C_{OT} \times V_T / V_{TOT} \quad (V_{TOT} = V_0 + V_T)$$

mentre la concentrazione totale di titolando ( $C$ ) è:

$$C = C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

Si costruisce la curva di titolazione riportando il pH in funzione del volume  $V_T$  oppure della *frazione titolata*,  $f$ , data come:

$$f = C_T / C = C_{OT} \times V_T / C_0 \times V_0$$

Dalla condizione del protone:

$$C_T + [H_3O^+] = C + [OH^-]$$

$$[H_3O^+] - [OH^-] = (C_0 \times V_0 - C_{OT} \times V_T) / V_{TOT}$$

Introducendo la frazione titolata,  $f$ , si può scrivere:

$$[H_3O^+] - [OH^-] = C \times (1 - f)$$

$$[H_3O^+] = C \times (1 - f) + [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = C \times (1 - f) + K_w / [H_3O^+]$$

Punto inizio titolazione:

Trascurando  $[OH^-]$

$$[H_3O^+] = C_0 = 0.1 \text{ M} \quad \text{pH} = 1$$

Prima del p.e.:

$$[H_3O^+] \gg [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = C \times (1 - f)$$

$$\text{pH} = -\log(1 - f) - \log C$$

Es.: aggiunta di  $V_T = 5 \text{ cm}^3$      $f = 0.05$      $\text{pH} = 1.04$   
aggiunta di  $V_T = 10 \text{ cm}^3$      $f = 0.1$      $\text{pH} = 1.09$

Al p.e.:

$$C = C_T \quad (f = 1)$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = (K_w)^{1/2} = 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 7$$

Dopo il p.e.:

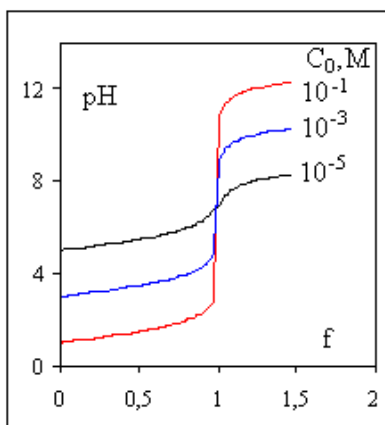
$$[OH^-] - [H_3O^+] = (f-1) \times C$$

$$[OH^-] \gg [H_3O^+]$$

$$[OH^-] = (f-1) \times C$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \log((f-1) \times C)$$

Es.: aggiunta di  $V_T = 100.5 \text{ cm}^3$      $f = 1.005$      $\text{pH} = 10.40$   
aggiunta di  $V_T = 103.0 \text{ cm}^3$      $f = 1.03$      $\text{pH} = 11.70$



La curva di titolazione di una base forte con un acido forte si ottiene in modo analogo.

$$[OH^-] - [H_3O^+] = (1-f) \times C$$

Si consideri la titolazione di una base con  $V_0 = 100 \text{ cm}^3$ ,  $C_0 = 0.1 \text{ M}$ , con un acido di concentrazione  $C_{0T} = 0.1 \text{ M}$

Punto inizio titolazione:

$$[OH^-] = C_0 = 0.1 \text{ M} \quad \text{pOH} = 1 \quad \text{pH} = 13$$

Prima del p.e.:

$$[OH^-] \gg [H_3O^+]$$

$$[OH^-] = (1-f) \times C$$

$$\text{pOH} = -\log(1-f) - \log C$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \log(1-f) + \log C$$

Es.: aggiunta di  $V_T = 5 \text{ cm}^3$   $f = 0.05$   $\text{pH} = 12.96$   
 aggiunta di  $V_T = 10 \text{ cm}^3$   $f = 0.1$   $\text{pH} = 12.91$

Al p.e.:

$$C = C_T \quad (f = 1)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (K_w)^{1/2} = 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 7$$

Dopo il p.e.:

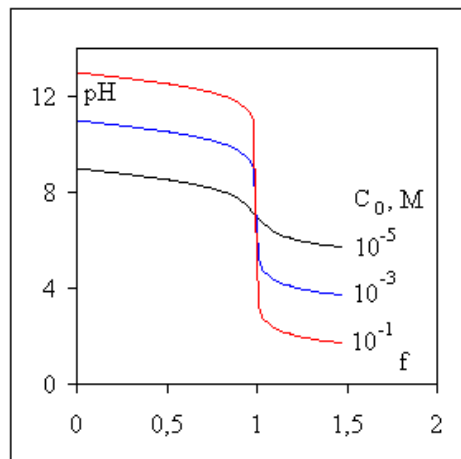
$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = (f-1) \times C$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (f-1) \times C$$

$$\text{pH} = -\log ((f-1) \times C)$$

Es.: aggiunta di  $V_T = 100.5 \text{ cm}^3$   $f = 1.005$   $\text{pH} = 3.70$   
 aggiunta di  $V_T = 103.0 \text{ cm}^3$   $f = 1.03$   $\text{pH} = 2.40$



## 2.4. Capacità tamponante di soluzioni di protoliti forti

Nelle zone della curva di titolazione lontane dal punto equivalente, il pH varia poco.

Nella soluzione prima del punto equivalente è presente un'alta concentrazione idrogenionica, che si oppone alle variazioni di pH. Allo stesso modo nelle soluzioni dopo il punto equivalente. Quindi soluzioni di acido e di basi forti si comportano da soluzioni tamponi di pH, cioè sono soluzioni in cui le variazioni di pH ( $\Delta\text{pH}$ ) sono contenute per aggiunta di acidi ( $\Delta C_A$ ), basi ( $\Delta C_B$ ) oppure per semplice diluizione.

Si definisce **capacità tamponante**:

$$\eta = \frac{\Delta C_B}{\Delta\text{pH}} = - \frac{\Delta C_A}{\Delta\text{pH}}$$

Per soluzioni di acidi e basi forti, si dimostra che:

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

Inoltre si definisce

$$\eta' = \eta / 2.3026$$

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

*Dimostrazione.*

Sia data una soluzione contenente un acido forte HA ( $C_A$ , M) e una base forte BOH ( $C_B$ , M)

Bilancio protonico:  $C_B = -[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] + C_A$

Introducendo una quantità  $dC_B$  di base forte, si ha:

$$\eta = dC_B/d\text{pH} = -d[\text{H}_3\text{O}^+]/d\text{pH} + d[\text{OH}^-]/d\text{pH} \text{ (poiché } dC_A = 0)$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p}K_W + \log [\text{OH}^-]$$

Poiché  $\ln x = 2.3026 \times \log x$  segue che:

$$\text{pH} = -0.4343 \times \ln [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ e quindi:}$$

$$\ln [\text{H}_3\text{O}^+] = -2.3026 \times \text{pH}$$

$$\text{Da cui } [\text{H}_3\text{O}^+] = \exp(-2.3026 \times \text{pH}) \text{ (dove } \exp(-x) = e^{-x})$$

$$d[\text{H}_3\text{O}^+]/d\text{pH} = -2.3026 \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Analogamente dalla equazione } \text{pH} = -0.4343 \times \ln [\text{H}_3\text{O}^+] = -0.4343 \times \ln (K_W/[\text{OH}^-])$$

$$K_W/[\text{OH}^-] = \exp(-2.3026 \times \text{pH})$$

$$\text{da cui } [\text{OH}^-] = K_W \times \exp(2.3026 \times \text{pH})$$

$$\text{quindi: } d[\text{OH}^-]/d\text{pH} = 2.3026 \times [\text{OH}^-]$$

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

Esempio

**Calcolare  $\eta$  per una soluzione di HCl 0.05 M.**

$$\eta = 2.3026 \times ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]) = 2.3026 \times (0.05 \text{ M} + 10^{-14} \text{ M}^2 / 0.05 \text{ M}) = 0.115 \text{ M}$$

Esempi di soluzioni tampone di protolita forte:

Acidi forti: HCl 1 M

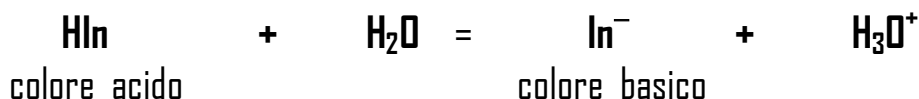
Basi forti: NaOH 1 M

## 2.5. Individuazione del punto finale: Indicatori acido–base

Gli indicatori acido–base sono una coppia acido–base coniugata che hanno colori differenti (indicatori bicolori) o almeno una delle due forme è colorata (indicatori monocolori).

**Intervallo di viraggio:** intervallo di pH in cui si manifesta il cambiamento di colore.

Gli indicatori acido–base sono protoliti deboli, di natura organica, utilizzati in concentrazioni minime, per non alterare la concentrazione idrogenionica della soluzione.



$$K_1 = \frac{[\text{In}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} \quad \text{pH} = \text{p}K_1 + \log \left( \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right)$$

Il colore di una forma si distingue dall'altro se:

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 10 \text{ (colore forma basica)}$$

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 0.1 \text{ (colore forma acida)}$$

**Intervallo di viraggio:**  $\text{p}K_1 - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_1 + 1$

L'intervallo di viraggio può non essere simmetrico rispetto al  $\text{p}K_1$ , se l'intensità del colore delle due forme è differente (come nella fenoltaleina).

**Indicatore bicolore:** il viraggio non dipende dalla concentrazione totale, ma dall'intensità dei due colori.

**Indicatore monocolori:** il viraggio dipende dalla concentrazione totale dell'indicatore in quanto varia l'intensità del colore.

### Scelta dell'indicatore per una titolazione

Una volta calcolato il pH del punto equivalente, l'indicatore da utilizzare è quello che possiede un  $\text{p}K_1$  nell'intervallo di  $\pm 1$  unità di pH intorno al punto di equivalenza.

In generale, l'impiego di un indicatore come sistema per individuare il punto finale è consigliabile quando la titolazione presenta una variazione di almeno 3 unità di pH intorno al punto equivalente.

Nell'intervallo di viraggio la distinzione visiva dei colori di due soluzioni è possibile se esse differiscono di almeno 0.4 unità di pH. Quindi con l'impiego degli indicatori acido–base, *il punto equivalente è apprezzato con una incertezza di  $\pm 0.4$  unità pH.*

Ciò si realizza durante la titolazione confrontando il colore della soluzione incognita con il colore assunto dall'indicatore in soluzioni avente lo stesso pH del punto equivalente.

Risultati migliori si ottengono utilizzando metodi strumentali. In tal caso, l'errore può diminuire fino a  $\pm 0.05$  unità pH.

Si usano soluzioni di indicatore al 0.1–1%, con quantità di  $0.1 \text{ cm}^3$  di soluzione per  $100 \text{ cm}^3$  totali.

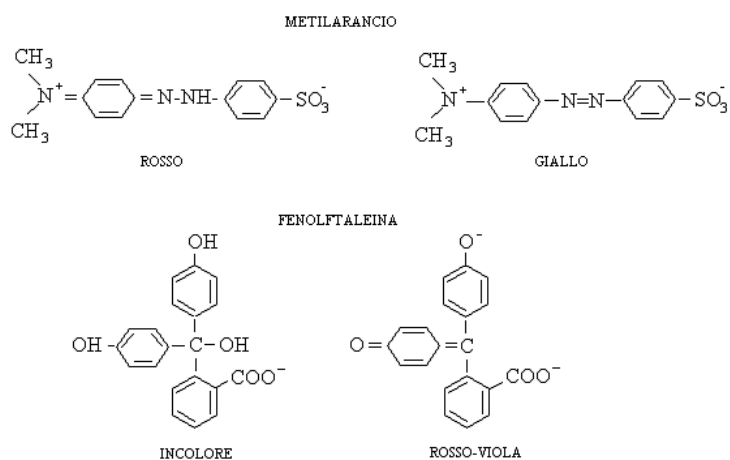
Bianco dell'indicatore: volume di titolante necessario per il viraggio dell'indicatore.

Costanti di protolisi di Indicatori acido–base

Indicatore	Colore HIn	Colore In	pK <sub>i</sub>
Blu timolo	rosso	giallo	1.7
Giallo metile	rosso	giallo	3.3
Metilarancio	rosso	arancio	3.7
Blu bromofenolo	giallo	blu	4.1
<b>Verde bromocresolo</b>	<b>giallo</b>	<b>blu</b>	<b>4.7</b>
<b>Rosso metile</b>	<b>rosso</b>	<b>giallo</b>	<b>5.0</b>
Rosso clorofenolo	giallo	rosso	6.1
Blu bromotimolo	giallo	blu	7.1
Rosso fenolo	giallo	rosso	7.8
Rosso cresolo	giallo	rosso	8.2
Blu timolo	giallo	blu	8.9
Timolftaleina	incolore	blu	9.3
<b>Fenolftaleina</b>	<b>incolore</b>	<b>rosso</b>	<b>9.6</b>
Giallo Alizarina R	giallo	rosso-aran.	11
Nitrammina	incolore	arancio	12

Indicatore universale (soluzione per la cartina al tornasole): 0.1 g di fenolftaleina, 0.2 g di rosso metile, 0.3 g di giallo metile, 0.4 g di blu bromotimolo, 0.5 g di blu timolo in  $500 \text{ cm}^3$  di etanolo. Aggiungere NaOH fino a ottenere un colore giallo.

Gli indicatori possono essere impiegati anche per una misura approssimata del pH di soluzioni. Si riportano alcune strutture di indicatori acido-base:



Ci sono differenti tipi di soluzioni di indicatori. Di solito si usano soluzioni idroalcoliche, ma è possibile usare miscele solide 0.1% di indicatore in NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Indicatori misti:** miscela di due indicatori. L'indicatore misto, più utilizzato è formato da verde bromocresolo/rosso metile (1:3), con un viraggio tra pH 4.4 e 6.3, con variazione di colore attraverso il grigio: verde → grigio (pH ≈ 5.4) → rosso.

**Indicatori schermati:** miscela di un indicatore e di una sostanza colorata che al punto di viraggio presenta un colore intermedio, in un intervallo ristretto di pH.

Esempio: giallo metile + blu di metilene (5:3) Viraggio: rosso → grigio (pH ≈ 3.8) → verde (mentre il giallo metile vira nell'intervallo tra 2.9 e 4.1).

## 2.6. Errore di titolazione di protoliti forti

*L'errore di titolazione deriva dall'incertezza nell'individuare il punto equivalente (valore del pH al punto equivalente).*

*Si commette un errore di titolazione quando il pH al punto finale (p.f.) non coincide con il punto equivalente (p.e.).*

Ciò dipende dal metodo utilizzato per l'individuazione, vale a dire dalla scelta del tipo di indicatore, ma anche dalla concentrazione del protolita che si sta titolando.

Nelle titolazioni acido-base di protoliti monoprotici, al punto equivalente:

$$C_T = C$$

Si definisce "errore di titolazione":

$$\varphi = C_T - C$$

Si definisce "errore di titolazione relativo":

$$\varphi_R = (C_T - C) / C$$

Si definisce "errore relativo percentuale":

$$\varphi_R \times 100$$

Esempio

**Una soluzione di HCl 0.01 M di volume 25 cm<sup>3</sup> è titolata con una soluzione di NaOH 0.01 M. Sono stati consumati 24.8 cm<sup>3</sup> di base. Calcolare l'errore di titolazione.**

$$C_T = 0.0100 \text{ M} \times 24.8 \text{ cm}^3 / (25 + 24.8) \text{ cm}^3 = 4.98 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$C = 0.0100 \text{ M} \times 25 \text{ cm}^3 / (25 + 24.8) \text{ cm}^3 = 5.02 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\varphi_R = (4.98 \times 10^{-3} - 5.02 \times 10^{-3}) \text{ M} / 5.02 \times 10^{-3} \text{ M} = -0.008 = -0.8\%$$

In questo caso l'errore di titolazione è negativo perché in accordo alla condizione di equivalenza la titolazione è arrestata prima di raggiungere il volume al punto equivalente (25 cm<sup>3</sup>).

Esempio

**Una soluzione di HNO<sub>3</sub> 0.0755 M di volume 20 cm<sup>3</sup> è titolata con una soluzione di NaOH 0.0696 M. Sono stati consumati 22.7 cm<sup>3</sup> di base. Calcolare l'errore di titolazione.**

$$C_T = 0.0696 \text{ M} \times 22.7 \text{ cm}^3 / (20 + 22.7) \text{ cm}^3 = 3.70 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$C = 0.0755 \text{ M} \times 20 \text{ cm}^3 / (20 + 22.7) \text{ cm}^3 = 3.53 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\varphi_R = (3.70 \times 10^{-2} - 3.53 \times 10^{-2}) \text{ M} / 3.53 \times 10^{-2} \text{ M} = 0.048 = 4.8\%$$

In questo caso l'errore di titolazione è positivo perché in accordo alla condizione di equivalenza la titolazione è arrestata dopo il raggiungimento del volume al punto equivalente (21.7 cm<sup>3</sup>).

*Una titolazione è considerata accurata se  $\varphi_R \leq \pm 0.001 = \pm 0.1\%$*

Al punto equivalente (p.e.):

$$C_T = C$$

Nella titolazione di acidi forti

$$[H_3O^+] = [OH^-] \text{ (al p.e.)}$$

Dal bilancio protonico:

$[H_3O^+] + C_T = C + [OH^-]$  segue la definizione di errore di titolazione:

$$\varphi = C_T - C = [OH^-] - [H_3O^+] \text{ (concentrazioni calcolate al punto finale (p.f.))}$$

$$\varphi_R = ([OH^-] - [H_3O^+]) / C$$

In genere accade che l'arresto di aggiunta di titolante (base) avviene dopo aver superato l'intervallo di viraggio dell'indicatore: in altre parole accade che  $pH_{p.f.} > pH_{p.e.}$ .

Ciò si traduce con l'aver un eccesso di base (errore positivo). L'espressione dell'errore assume la forma:

$$\varphi_R = [OH^-] / C$$

Analogamente nella titolazione di basi forti

$$[H_3O^+] = [OH^-] \text{ (al p.e.)}$$

Si definisce l'errore di titolazione:

$$\varphi = C_T - C = [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$\varphi_R = ([H_3O^+] - [OH^-]) / C \text{ (concentrazioni calcolate al punto finale (p.f.))}$$

In questo caso, invece, l'arresto di aggiunta di titolante (acido) avviene sempre avendo superato l'intervallo di viraggio dell'indicatore ma questa volta si ha  $pH_{p.f.} < pH_{p.e.}$ .

Ciò si traduce con l'aver un eccesso di acido (errore positivo). L'espressione dell'errore assume la forma:

$$\varphi_R = [H_3O^+] / C$$

Si osserva che:

- $\varphi_R$  aumenta con la diluizione. Il volume ottimale di titolante è 20 cm<sup>3</sup>, con un volume totale di circa 150–200 cm<sup>3</sup>
- non utilizzare reattivi con concentrazioni superiori a 0.2 M, altrimenti si possono avere deviazioni dalle condizioni ideali (soluzioni diluite), con variazioni delle costanti di equilibrio e quindi del pH del punto equivalente.

## 2.7. Errore di titolazione di protoliti forti a un punto finale fissato ( $\text{pH}_{\text{p.f.}}$ noto)

Esempio

La titolazione di HCl 0.02 M con NaOH 0.02 M è effettuata usando due indicatori il metilarancio e la fenolftaleina.

Nel caso del metilarancio, si assuma un pH di viraggio di 4.7 (punto finale (p.f.)).

Nel caso della fenolftaleina si assuma un pH di viraggio di 10.0 (punto finale (p.f.)).

Determinare l'errore di titolazione nei due casi.

Al p.e.:

$$\text{pH} = 7$$

$$C = 0.02 \text{ M} / 2 = 0.01 \text{ M}$$

–Titolazione con il metilarancio:

$$\text{pH} = 4.7 \text{ (al p.f.)}$$

$$\varphi_R = ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]) / C = ((10^{-14} \text{ M}^2 / 10^{-4.7} \text{ M}) - (10^{-4.7} \text{ M})) / 0.01 \text{ M} \approx -(10^{-4.7} \text{ M}) / 0.01 \text{ M} = -2.0 \times 10^{-3} = -0.2\%$$

–Titolazione con la fenolftaleina:

$$\text{pH} = 10.0 \text{ (al p.f.)}$$

$$\varphi_R = ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]) / C = ((10^{-14} \text{ M}^2 / 10^{-10.0} \text{ M}) - (10^{-10.0} \text{ M})) / 0.01 \text{ M} \approx (10^{-14} \text{ M}^2 / 10^{-10.0} \text{ M}) / 0.01 \text{ M} = 1.0 \times 10^{-4} = 0.01\%$$

L'indicatore più adatto, quindi, è la fenolftaleina.

Nel caso di protoliti forti, la capacità tamponante risulta:

$$\text{pH} < 6 \quad \eta = 2.3026 \times ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]) \approx 2.3026 \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} > 8 \quad \eta \approx 2.3026 \times [\text{OH}^-]$$

Al punto equivalente ( $\text{pH} = 7$ )

$$\eta = 2.3026 \times 2[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.3026 \times 2[\text{OH}^-] \text{ cioè } \eta = 4.6052 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Inoltre:

$$\text{pH} < 6 \quad \varphi = -[\text{H}_3\text{O}^+] = -\eta / 2.3026 = -\eta'$$

$$\text{pH} > 8 \quad \varphi = [\text{OH}^-] = \eta / 2.3026 = \eta'$$

## 2.8. Diagramma logaritmico dell'acqua

Per la determinazione del pH di soluzioni di protoliti nei quali si sfrutta la condizione del protone, precedentemente definita, ritorna utile l'utilizzo dei diagrammi logaritmici. Si consideri il diagramma logaritmico dell'acqua, dove si riporta in ordinata il  $\log [H_3O^+]$  e il  $\log [OH^-]$  in funzione del pH.

Dalla definizione di pH e di  $pK_w$  si ha:

Linea di  $\log [H_3O^+]$ :

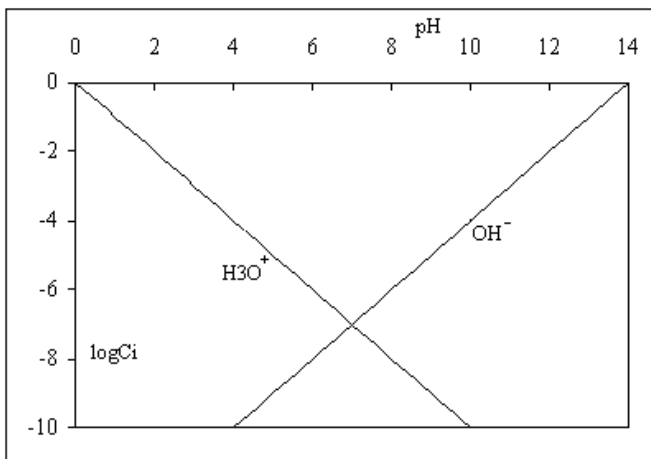
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$\log [H_3O^+] = -pH$$

Linea di  $\log [OH^-]$ :

$$pOH = pK_w - pH$$

$$\log [OH^-] = -pK_w + pH = -14 + pH$$



## 2.9. Diagramma logaritmico di un protolita debole

Il diagramma logaritmico dell'acqua è stato riportato precedentemente. Per riportare le specie presenti in una soluzione di un protolita debole, si consideri una soluzione di un acido debole, come  $\text{HNO}_2$  di concentrazione  $C_A = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{p}K_A = 3.35$ ).

Considerando il bilancio di massa e la costante di protolisi si ha:

$$C_A = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$$

$$K_A = \frac{[\text{NO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

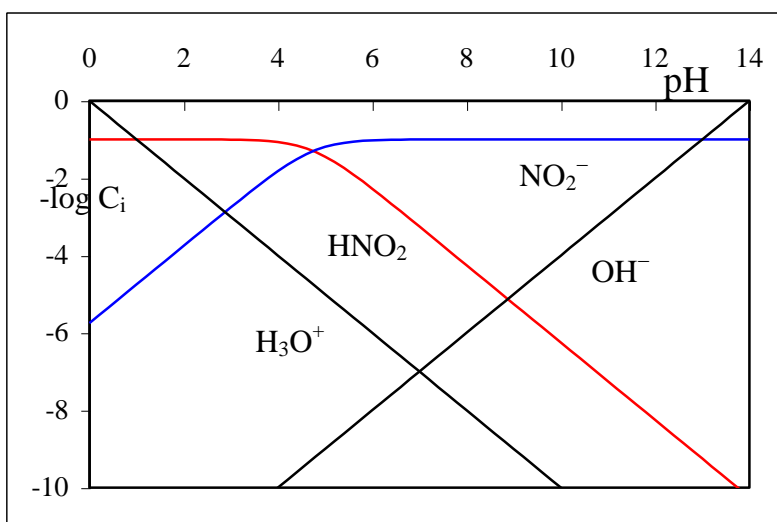
Sostituendo nel bilancio di massa  $[\text{NO}_2^-]$ , si ha:

$$[\text{HNO}_2] = C_A \times [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_A)$$

Sostituendo nel bilancio di massa  $[\text{HNO}_2]$ , si ottiene un'equazione analoga per  $[\text{NO}_2^-]$ :

$$[\text{NO}_2^-] = C_A \times K_A / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_A)$$

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



Costruzione del diagramma logaritmico:

Dall'espressione di  $[\text{HNO}_2]$ , si ha:

$$\log [\text{HNO}_2] = \log C_A - \log (1 + (K_A/[\text{H}_3\text{O}^+]))$$

$$\text{per } [\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_A \quad \log [\text{HNO}_2] = \log C_A$$

$$\text{per } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_A \quad \log [\text{HNO}_2] = \log C_A - \log K_A - \text{pH}$$

Dall'espressione di  $[\text{NO}_2^-]$ , si ha:

$$\log [\text{NO}_2^-] = \log C_A - \log (1 + ([\text{H}_3\text{O}^+]/K_A))$$

$$\text{per } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_A \quad \log [\text{NO}_2^-] = \log C_A$$

$$\text{per } [\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_A \quad \log [\text{NO}_2^-] = \log C_A + \log K_A + \text{pH}$$

$$\text{A } \text{pH} = \text{p}K_A \quad \log [\text{HNO}_2] = \log [\text{NO}_2^-] = \log C_A - \log 2 \quad (\log 2 = 0.30)$$

## 2.10. Diagramma di distribuzione di un protolita debole

Per riportare le specie presenti in una soluzione di un protolita debole, si consideri una soluzione di un acido debole, come  $\text{HNO}_2$  di concentrazione  $C_A = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{p}K_A = 3.35$ ).

Si definiscono i seguenti rapporti, denominati frazioni  $\alpha$ :

$$\alpha_0 = [\text{HNO}_2]/C_A$$

$$\alpha_1 = [\text{NO}_2^-]/C_A$$

da cui si ha:

$$[\text{HNO}_2] = \alpha_0 \times C_A$$

$$[\text{NO}_2^-] = \alpha_1 \times C_A$$

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 dalla espressione della costante  $K_A$  si ottiene:

$$[\text{HNO}_2] = C_A - [\text{NO}_2^-] = C_A \times [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_A)$$

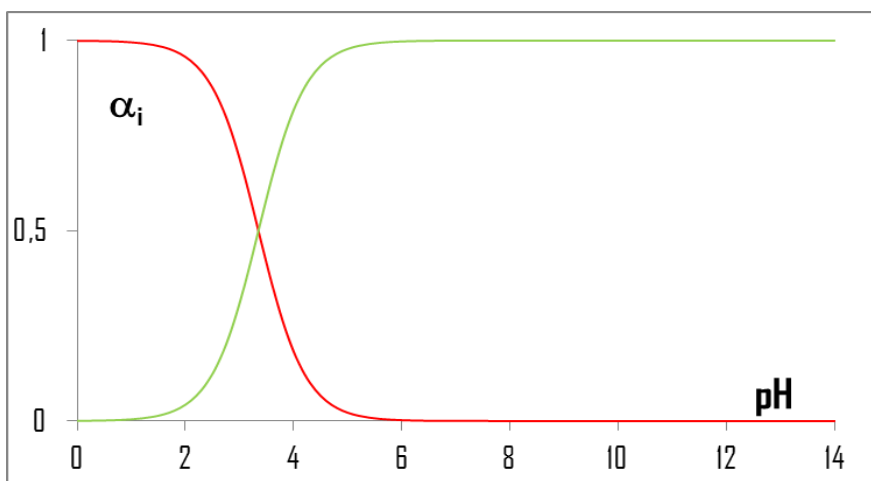
$$[\text{NO}_2^-] = C_A \times K_A / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_A)$$

Confrontando le due precedenti equazioni con le rispettive frazioni  $\alpha$  si ottiene:

$$\alpha_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_A)$$

$$\alpha_1 = K_A / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_A)$$

Riportando in grafico le frazioni  $\alpha$  ( $\alpha_0$  e  $\alpha_1$ ) in funzione del pH si ottiene il diagramma di distribuzione dell'acido  $\text{HNO}_2$ .



## 2.11. Calcolo del pH di soluzioni di protoliti monoprotici

### Acido debole monoprotico

Esempio

**HF  $C_A = 0.1$  M ( $pK_A = 3.17$ ).**

$$C_A = [F^-] + [HF]$$

Bilancio protonico:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [F^-]$$

Approssimazione:  $[OH^-]$  trascurabile rispetto a  $[F^-]$

$$[H_3O^+] = [F^-]$$

$$[HF] = C_A - [F^-] = C_A - [H_3O^+]$$

$$K_A = \frac{[F^-] \times [H_3O^+]}{[HF]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A}$$

Approssimazione: trascurando  $[H_3O^+]$  rispetto a  $C_A$

$$[H_3O^+]^2 = K_A \times C_A$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_A)$$

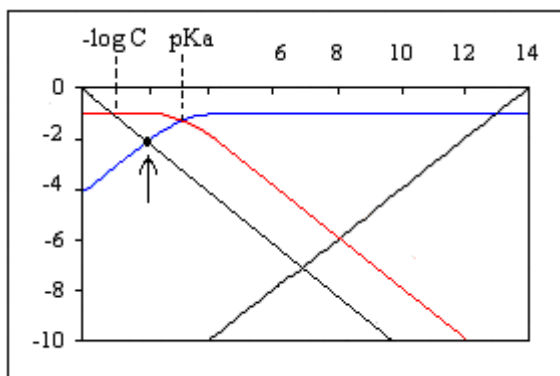
$$pH = \frac{1}{2}(3.17 + 1) = 2.085$$

$$[H_3O^+] = 10^{-2.085} \text{ M} = 8.22 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Verifica dell'approssimazione:

$(8.22 \times 10^{-3} \text{ M})$  è trascurabile rispetto a  $C_A = 0.1 \text{ M}$ , entro il 10%.

La stessa equazione è ottenibile dal diagramma logaritmico, ove la condizione del protone è verificata nel punto indicato dalla freccia:

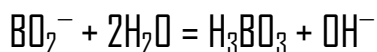


Il pH della soluzione di HF  $C_A = 0.1 M$  è il punto medio tra le ascisse  $(-\log C)$  e  $pK_A$ :  
 $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_A) = 2.085$

## Base debole monoprotica

Esempio

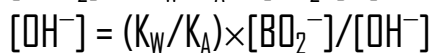
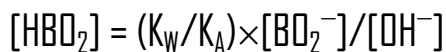
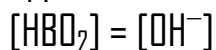
**$NaBO_2$   $C_B = 0.1 M$  ( $pK_A = 9.24$ ).**



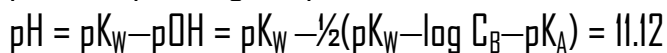
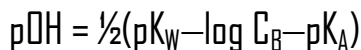
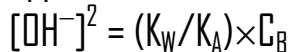
Bilancio protonico:



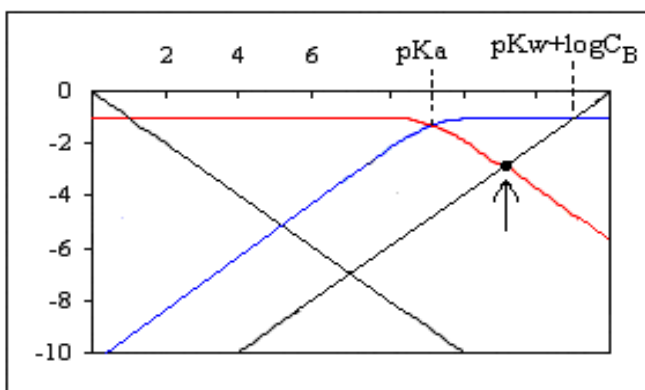
Approssimazione:  $[H_3O^+]$  trascurabile rispetto a  $[HBO_2]$



Approssimazione: trascurando  $[OH^-]$  rispetto a  $C_B$



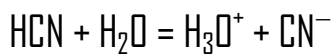
La stessa equazione è ottenibile dal diagramma logaritmico, dove la condizione del protone è verificata nel punto indicato dalla freccia:



Il pH della soluzione di  $NaBO_2$   $C_B = 0.1 M$  è il punto medio tra le ascisse  $(pK_W + \log C_B)$  e  $pK_A$ :  
 $pH = \frac{1}{2}(pK_W + \log C_B + pK_A) = 11.12$

Esempio

**Calcolare il pH di una soluzione di HCN  $C_A = 10^{-5}$  M ( $pK_A = 9.32$ ).**



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

Approssimazione:  $[\text{OH}^-]$  trascurabile rispetto a  $[\text{CN}^-]$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_A \times C_A)^{1/2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_A) = \frac{1}{2}(9.32 + 5) = 7.16$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] = 10^{-7.16} \text{ M}$$

Verifica dell'approssimazione:

$$[\text{OH}^-] = (K_W / [\text{H}_3\text{O}^+]) = 10^{-6.84} \text{ M}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_W / [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HCN}] \times K_A / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_W + [\text{HCN}] \times K_A$$

Ponendo  $[\text{HCN}] = C_A = 10^{-5}$  M, si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_W + K_A \times C_A)^{1/2} = (10^{-14} \text{ M}^2 + 10^{-9.32} \text{ M} \times 10^{-5} \text{ M})^{1/2} = 1.21 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 6.91$$

## Miscele di protoliti monoprotici

Esempio

Calcolare il pH di una soluzione costituita da  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $C_{A'} = 0.05 \text{ M}$  ( $\text{p}K_{A'} = 4.75$ ) e da  $\text{HCOOH}$   $C_{A''} = 0.63 \text{ mM}$  ( $1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ M}$ ) ( $\text{p}K_{A''} = 3.74$ ).

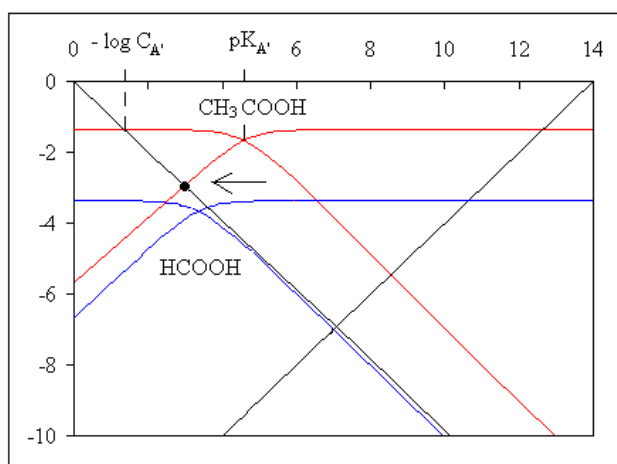
Bilancio protonico:



Approssimazione:  $[\text{OH}^-]$  e  $[\text{HCOO}^-]$  trascurabili rispetto a  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$



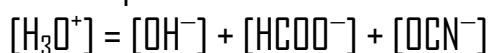
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A'} - \log C_{A'}) = \frac{1}{2}(4.75 + 1.30) = 3.02$$



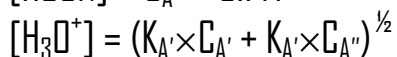
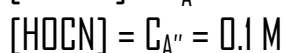
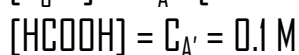
Esempio

Calcolare il pH di una soluzione costituita da  $\text{HCOOH}$   $C_{A'} = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{p}K_{A'} = 3.74$ ) e da  $\text{HNCN}$   $C_{A''} = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{p}K_{A''} = 3.66$ ).

Bilancio protonico:



Approssimazione:  $[\text{OH}^-]$  è trascurabile rispetto a  $[\text{HCOO}^-]$  e  $[\text{OCN}^-]$

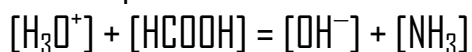


## Miscela di un acido debole e di una base debole (non coniugate)

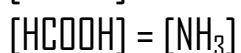
Esempio

Calcolare il pH di una soluzione costituita da  $\text{NH}_4\text{COOH}$  0.1 M ( $C_{A'} = C_{A''} = 0.1$  M) ( $pK_{A'} = 3.74$  e  $pK_{A''} = 9.24$ ).

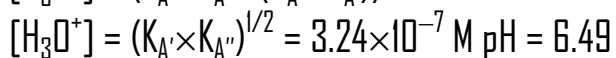
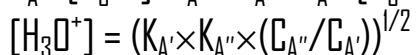
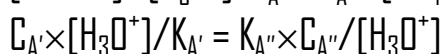
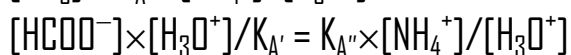
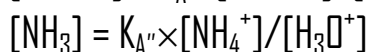
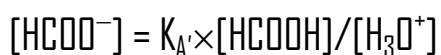
Bilancio protonico:



Approssimazione:  $[\text{OH}^-]$  è trascurabile rispetto a  $[\text{NH}_3]$  come  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  è trascurabile rispetto a  $[\text{HCOOH}]$

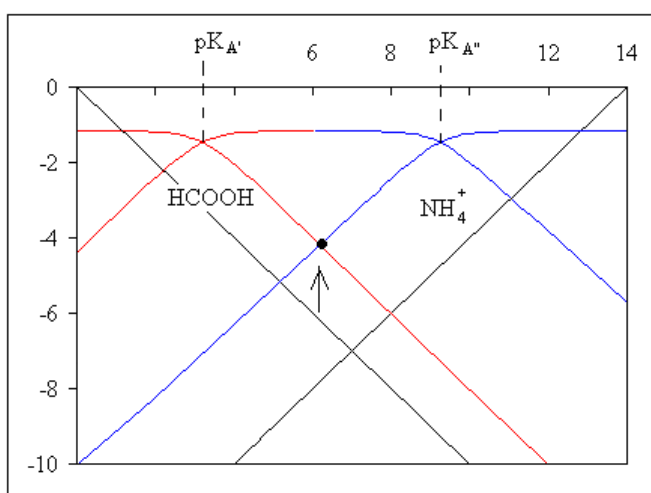


Sostituendo:



Dal diagramma logaritmico, si ricava che:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A'} + pK_{A''}) = 6.49$$



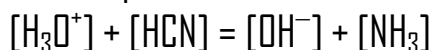
Esempio

Si consideri una soluzione costituita da  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $C_A = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{p}K_{A'} = 9.24$ ) e da  $\text{NaCN}$   $C_B = 0.15 \text{ M}$  ( $\text{p}K_{A''} = 9.32$ ).

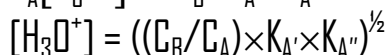
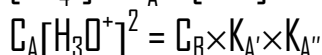
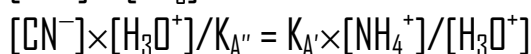
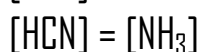


La reazione avviene per circa il 50%; quindi in soluzione abbiamo due sistemi tampone:  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  e  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ , con pH circa 9.

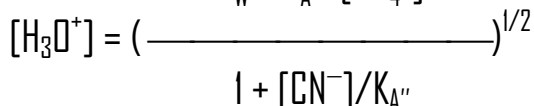
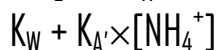
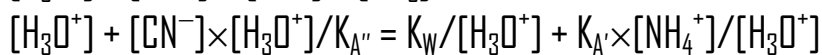
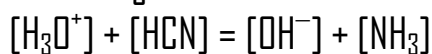
Bilancio protonico:



Approssimazione:  $[\text{OH}^-]$  è trascurabile rispetto a  $[\text{NH}_3]$  come  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  è trascurabile rispetto a  $[\text{HCN}]$

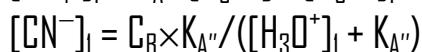
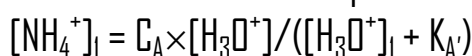


Nel caso generale:



1° approssimazione:  $[\text{NH}_4^+] = C_A$  e  $[\text{CN}^-] = C_B$  e si ricava un valore approssimato di  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$

Si sostituisce nelle due equazioni:



E si continua l'operazione d'iterazione, fino a ottenere, per due iterazioni successive, valori di  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  uguali entro il 2%.

Esempio

**Calcolare il pH delle seguenti soluzioni:**

**a)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0.05 M ( $\text{p}K_{A'} = 4.75$  e  $\text{p}K_{A''} = 9.24$ ).**

**b)  $\text{NH}_4\text{F}$  0.01 M ( $\text{p}K_{A'} = 9.24$  e  $\text{p}K_{A''} = 3.17$ ).**

a) In questo caso  $C_A = C_B = 0.05$  M

L'espressione per il calcolo del pH è:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = ((C_B/C_A) \times K_{A'} \times K_{A''})^{1/2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{A'} \times K_{A''})^{1/2} = (10^{-4.75} \text{ M} \times 10^{-9.24} \text{ M})^{1/2} = 1.01 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 6.995$$

b) In questo caso  $C_A = C_B = 0.01$  M

L'espressione per il calcolo del pH è:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = ((C_B/C_A) \times K_{A'} \times K_{A''})^{1/2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{A'} \times K_{A''})^{1/2} = (10^{-9.24} \text{ M} \times 10^{-3.17} \text{ M})^{1/2} = 6.24 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 6.21$$

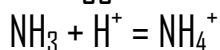
### **Miscela di un acido debole con la sua base coniugata (Soluzioni tampone)**

Tipici tamponi di pH sono soluzioni costituite da un acido debole e dalla sua base coniugata (oltre alle soluzioni di acidi forti e basi forti).

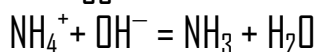
Esempio

**Soluzione  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $C_A = 0.1$  M) e  $\text{NH}_3$  ( $C_B = 0.1$  M) ( $\text{p}K_A = 9.24$ ).**

Per aggiunta di  $\text{H}^+$ :



Per aggiunta di  $\text{OH}^-$ :



Il pH cambia poco perché il rapporto  $[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$  rimane praticamente costante.

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]$$

Occorre che  $0.1 \leq [\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3] \leq 10$ , quindi il tampone è efficace nell'intervallo di pH:  $\text{p}K_A - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_A + 1$ . La capacità tamponante,  $\eta$ , è proporzionale a  $(C_A + C_B)$ . In genere si utilizzano tamponi con  $(C_A + C_B) \leq 0.2$  M, per evitare influenze della forza ionica sulle costanti.

Esempio

**Calcolare il pH di una soluzione tampone costituita da  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $C_A = 0.1 \text{ M}$  e  $\text{NH}_3$   $C_B = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{p}K_A = 9.24$ ).**

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

Condizione dell'elettroneutralità:

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

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

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

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

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

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

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:

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

## 2.12. Curva di titolazione di protoliti deboli monoprotici

### Titolazione di un acido debole

Si consideri la titolazione di una soluzione  $C_0 = 0.1 \text{ M}$  di  $\text{HNO}_2$  ( $\text{p}K_A = 3.35$ ), volume iniziale  $V_0 = 100 \text{ cm}^3$

Punto iniziale:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_2^-]$$

$$C_0 \approx [\text{HNO}_2]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{NO}_2^-] = (K_A \times C_0)^{1/2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(3.35 + 1) = 2.17$$

Prima del p.e.:

Aggiungendo la base,  $\text{NaOH}$ , di concentrazione  $C_{OT}$ , con volumi crescenti,  $V_T$ , la concentrazione totale dell'acido debole,  $C$ , è:

$$C = C_0 \times V_0 / V_{TOT} = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$$

$$[\text{Na}^+] = C_T = C_{OT} \times V_T / V_{TOT}$$

Il bilancio protonico si scrive:

$$C_T + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_2^-]$$

$$[\text{NO}_2^-] = C_T + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx C_T = C_{OT} \times V_T / V_{TOT}$$

$$[\text{HNO}_2] = C - [\text{NO}_2^-] = C - (C_T + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) \approx C - C_T$$

$$K_A = \frac{[\text{NO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{C_{OT} \times V_T \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0 \times V_0 - C_{OT} \times V_T} = \frac{C_T \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{C - C_T}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C_T}{C - C_T} = \text{p}K_A + \log \frac{f}{1-f}$$

Al p.e.:

$C = C_T$  e si ha una soluzione di  $\text{NaNO}_2$   $C \text{ M}$ , quindi:

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{HNO}_2]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = ((K_W \times K_A) / C)^{1/2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 3.35 - 1.3) = 8.02$$

Dopo il p.e.:

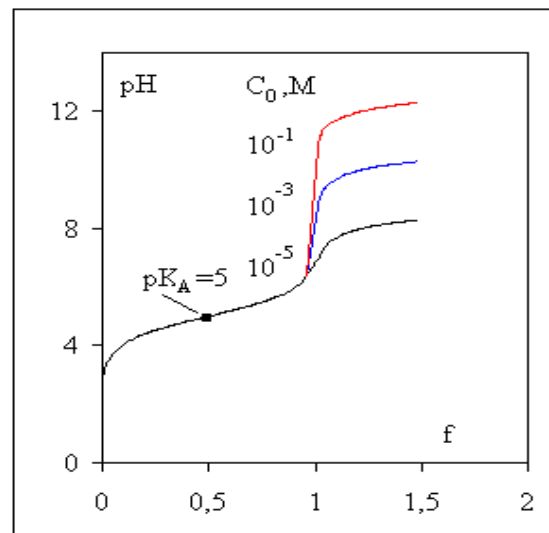
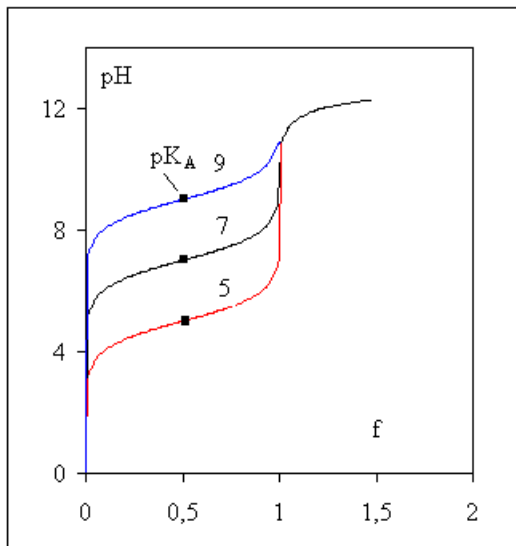
$$[\text{NO}_2^-] = C$$

$$C_T + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_2^-]$$

$$[\text{OH}^-] = C_T - [\text{NO}_2^-] = C_T - C$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_W / [\text{OH}^-]) = K_W / (C_T - C)$$

$$\text{pH} = 14 + \log (C_T - C) = 14 + \log (f-1) + \log C$$



## Titolazione di una base debole

Si consideri la titolazione di una soluzione  $C_0 = 0.1 \text{ M}$  di  $\text{NaClO}$  ( $\text{pK}_A = 7.49$ ) con volume iniziale  $V_0 = 100 \text{ cm}^3$

Punto iniziale:

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

$$C_0 \approx [\text{ClO}^-]$$

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{HClO}] = ((K_W / K_A) \times C_0)^{1/2}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(14 - 7.49 + 1) = 3.76 \quad \text{pH} = 10.24$$

Prima del p.e.:

Aggiungendo l'acido,  $\text{HCl}$ , di concentrazione  $C_{0T}$ , con volumi crescenti,  $V_T$ , la concentrazione totale della base debole,  $C$  è:

$$C = C_0 \times V_0 / V_{\text{TOT}} = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-]$$

$$[\text{ClO}^-] = C_T$$

Dal bilancio protonico:

$$[\text{HClO}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = C_T + [\text{OH}^-]$$

Semplificando si ha:

$$[\text{HClO}] \approx C_T$$

Dal bilancio di massa:

$$[\text{ClO}^-] = C - [\text{HClO}] = C - C_T$$

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

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

Al p.e.:

$C = C_T$  si ha una soluzione di HClO C M, quindi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{ClO}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_A \times C)^{1/2}$$

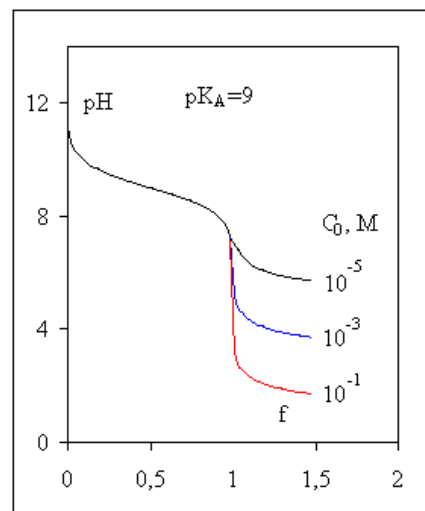
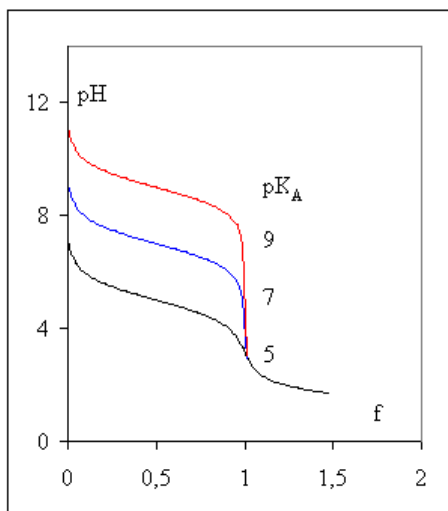
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(7.49 + 1.3) = 4.39$$

Dopo il p.e.:

$$[\text{HClO}] = C$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_T - C$$

$$\text{pH} = -\log (C_T - C) = \log (1-f) - \log C$$



## Capacità tamponante di soluzioni di protoliti deboli

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

$$\eta = 2.3026 \times ([H_3O^+] + [OH^-])$$

Per una soluzione di HF, di concentrazione  $C_A = 0.050 \text{ M}$  ( $pK_A = 3.17$ ), si dimostra che:

$$\eta = 2.3026 \times ([H_3O^+] + [OH^-] + [HF] \times [F^-]/C_A)$$

$$K_A = [H_3O^+]^2 / (C_A - [H_3O^+])$$

$$[H_3O^+] = [F^-] = 5.48 \times 10^{-3} \text{ M} = 0.00548 \text{ M}$$

$$[HF] = C_A - [F^-] = C_A - [H_3O^+] = (0.050 - 0.00548) \text{ M} = 0.0445 \text{ M}$$

$$\eta = 2.3026 \times (0.00548 \text{ M} + 1.82 \times 10^{-12} \text{ M} + (0.0445 \text{ M} \times 0.00548 \text{ M}) / 0.05 \text{ M}) = 0.0238 \text{ M}$$

In generale, se la soluzione contiene miscele di acidi (HA, HB, ecc....):

$$\eta = 2.3026 \times ([H_3O^+] + [OH^-] + [HA] \times [A^-]/C_A + [HB] \times [B^-]/C_B + \dots)$$

### *Dimostrazione*

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

$$C_B = [OH^-] - [H_3O^+] + [A^-]$$

$$\eta = dC_B/dpH = d[OH^-]/dpH - d[H_3O^+]/dpH + d[A^-]/dpH$$

$$d[A^-]/dpH = d[A^-]/d[H_3O^+] \times d[H_3O^+]/dpH$$

$$\text{Poichè } [A^-] = C_A \times K_A / ([H_3O^+] + K_A)$$

$$d[A^-]/d[H_3O^+] = -C_A \times K_A / ([H_3O^+] + K_A)^2 = -[A^-] / ([H_3O^+] + K_A)$$

$$\text{Poichè } d[H_3O^+]/dpH = -2.3026 \times [H_3O^+]$$

$$d[OH^-]/dpH = 2.3026 \times [OH^-], \text{ si ha:}$$

$$d[A^-]/dpH = 2.3026 \times ([A^-] \times [H_3O^+]) / ([H_3O^+] + K_A)$$

$$\text{Essendo } [HA] = C_A \times [H_3O^+] / ([H_3O^+] + K_A), \text{ si ha:}$$

$$[HA]/C_A = [H_3O^+] / ([H_3O^+] + K_A)$$

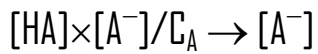
Quindi:

$$d[A^-]/dpH = 2.3026 \times ([A^-] \times [HA]) / C_A$$

Sostituendo nella condizione del protone, si ottiene l'equazione di  $\eta$ .

Per  $\text{pH} < \text{p}K_A$

$$[\text{HA}] \approx C_A$$



$$\eta \approx 2.3026 \times ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{A}^-])$$

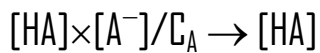
Nel caso dell'acido acetico,  $\text{p}K_A = 4.75$

$$\eta \approx 2.3026 \times [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{per } \text{pH} < 3$$

$$\eta \approx 2.3026 \times [\text{A}^-] \quad \text{per } \text{pH} > 3$$

Per  $\text{pH} > \text{p}K_A$

$$[\text{A}^-] \approx C_A$$



$$\eta \approx 2.3026 \times ([\text{OH}^-] + [\text{HA}])$$

Per l'acido acetico

$$\eta \approx 2.3026 \times [\text{HA}] \quad \text{per } \text{pH} < 9$$

$$\eta \approx 2.3026 \times [\text{OH}^-] \quad \text{per } \text{pH} > 9$$

## 2.13. Errore di titolazione di protoliti deboli monoprotici

### Titolazione di un acido debole

Si consideri la titolazione di un acido debole, HA, C M, ( $pK_A$ ), con una base forte, NaOH,  $C_T$  M.

$$\varphi = C_T - C$$

$$\varphi = C_T - [HA] - [A^-]$$

Bilancio protonico:

$$[H_3O^+] + C_T = [OH^-] + [A^-]$$

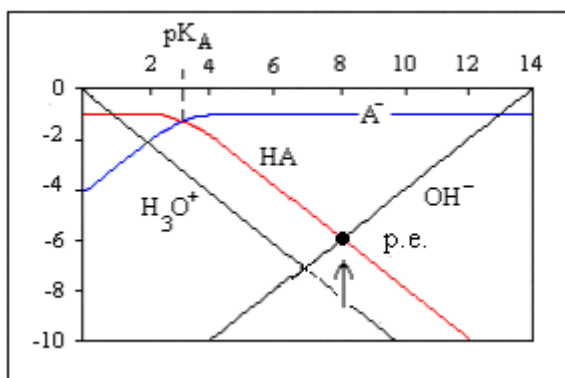
Sostituendo  $[A^-]$  in  $\varphi$  si ha:

$$\varphi = [OH^-] - [H_3O^+] - [HA]$$

Tale espressione può essere semplificata, utilizzando il digramma logaritmico.

Al p.e.:

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



$$\varphi = [OH^-] - [HA] \quad (\text{concentrazioni al (p.f.)})$$

Approssimazione:

$[H_3O^+]$  trascurabile (dal diagramma)

La scelta dell'indicatore da utilizzare per la titolazione di un acido debole con una base forte è tale che  $pH_{p.e.}$  deve essere compreso nell'intervallo:  $pH = pK_A \pm 1$ .

Se l'indicatore scelto vira quando  $pH_{p.f.}$  è maggiore di  $pH_{p.e.}$  c'è un eccesso di  $OH^-$ , quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume, con buona approssimazione, la forma:

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

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

$$\varphi_R = -[HA]/C \quad (\text{errore di titolazione negativo})$$

Esempio

**Calcolare l'errore nel titolare una soluzione di  $\text{HNO}_2$   $C_A = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{p}K_A = 3.35$ ) con  $\text{NaOH}$   $0.1 \text{ M}$  impiegando come indicatori visuali la fenolftaleina ( $\text{p}K_I = 9.6$ ) o il rosso cresolo ( $\text{p}K_I = 8.2$ ).**

Al p.e., si ha una soluzione di  $\text{NaNO}_2$  di concentrazione  $C = 0.1 \text{ M}/2 = 0.05 \text{ M}$  (il volume finale è raddoppiato).

Il pH della soluzione è:

$$[\text{OH}^-] = ((K_W/K_A) \times C)^{1/2}$$

Da cui si ha:

$$\text{pH}_{\text{p.e.}} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_W + \log C + \text{p}K_A) = \frac{1}{2} \times (14 - 1.30 + 3.35) = 8.02$$

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  $\text{pH} = \text{p}K_I + 0.4$ , quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando:  $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 9.6 + 0.4 = 10.0$ , valore di pH maggiore del punto equivalente quindi c'è un eccesso di base. In particolare:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-(14-10.0)} \text{ M} = 10^{-4.0} \text{ M}$$

Da cui si ha:

$$\phi_{\text{R}\%} = [\text{OH}^-]/C \times 100 = (10^{-4.0} \text{ M}/0.05 \text{ M}) \times 100 = 0.2\%$$

Utilizzando, invece, il rosso cresolo che è un indicatore bicolore (giallo forma acida e rosso forma alcalina) si ha:  $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 8.2 + 1 = 9.2$ , quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando  $\text{pH}_{\text{p.f.}}$  è maggiore del punto equivalente, anche in questo caso, c'è un eccesso di base. In particolare:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-(14-9.2)} \text{ M} = 10^{-4.8} \text{ M}$$

Da cui si ha:

$$\phi_{\text{R}\%} = [\text{OH}^-]/C \times 100 = (10^{-4.8} \text{ M}/0.05 \text{ M}) \times 100 = 0.03\%$$

Esempio

**Calcolare l'errore nel titolare una soluzione di HCN  $C_A = 0.1$  M ( $pK_A = 9.32$ ) con NaOH 0.1 M impiegando come indicatori visuali la fenolftaleina ( $pK_I = 9.6$ ), il rosso cresolo ( $pK_I = 8.2$ ) o il giallo Alizarina R ( $pK_I = 11$ ).**

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

Il pH della soluzione è:

$$[\text{OH}^-] = ((K_W/K_A) \times C)^{1/2}$$

Da cui si ha:

$$\text{pH}_{\text{p.f.}} = 1/2 \times (\text{p}K_W + \log C + \text{p}K_A) = 1/2 \times (14 - 1.30 + 9.32) = 11.01$$

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  $\text{pH} = \text{p}K_I + 0.4$ , quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando:  $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 9.6 + 0.4 = 10.0$ , valore di pH minore del punto equivalente quindi c'è un eccesso di acido non titolato.

In particolare:

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

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

Da cui si ha:

$$[\text{HCN}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times C / K_A = (10^{-10.0} \text{ M} \times 0.05 \text{ M} / 10^{-9.32} \text{ M}) = 1.04 \times 10^{-2} \text{ M}$$

L'espressione dell'errore è:

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

$$\varphi_{\text{R}\%} = (-1.04 \times 10^{-2} \text{ M} / 0.05 \text{ M}) \times 100 = -20.9\%$$

Utilizzando, invece, il rosso cresolo che è un indicatore bicoloro (giallo forma acida e rosso forma alcalina) si ha:  $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 8.2 + 1 = 9.2$ , quindi l'aggiunta di titolante si arresta, anche in questo caso, quando  $\text{pH}_{\text{p.f.}}$  è minore del punto equivalente quindi, anche in questo caso, c'è un eccesso di acido non titolato. In particolare:

Utilizzando, invece, il rosso cresolo si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9.2} \text{ M}$$

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

Da cui si ha:

$$[\text{HCN}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times C / K_A = (10^{-9.2} \text{ M} \times 0.05 \text{ M} / 10^{-9.32} \text{ M}) = 6.59 \times 10^{-2} \text{ M}$$

L'espressione dell'errore è:

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

$$\varphi_{\text{R}\%} = (-6.59 \times 10^{-2} \text{ M} / 0.05 \text{ M}) \times 100 = -132\%$$

## Titolazione di una base debole

Si consideri la titolazione di una base debole, NaA, C M, ( $pK_A$ ), con un acido forte, HCl,  $C_T$  M.

$$\varphi = C_T - C$$

$$\varphi = C_T - [HA] - [A^-]$$

Bilancio protonico:

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

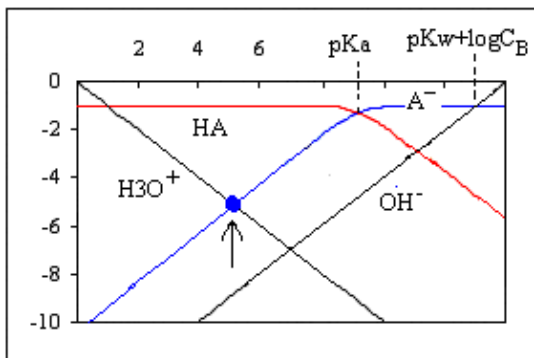
Sostituendo [HA] in  $\varphi$  si ha:

$$\varphi = [H_3O^+] - [OH^-] + [A^-]$$

Tale espressione può essere semplificata, utilizzando il digramma logaritmico.

Al p.e.:

$$[H_3O^+] = [A^-]$$



$$\varphi = [H_3O^+] - [A^-] \quad (\text{concentrazioni al (p.f.)})$$

Approssimazione:

$[OH^-]$  trascurabile (dal diagramma)

La scelta dell'indicatore da utilizzare per la titolazione di una debole con un acido forte deve essere tale che  $pH_{p.e.}$  deve essere compreso nell'intervallo:  $pH = pK_i \pm 1$ .

Se l'indicatore scelto vira quando  $pH_{p.f.}$  è maggiore di  $pH_{p.e.}$  c'è un eccesso di base,  $A^-$ , non titolata: quindi l'espressione dell'errore di titolazione assume la forma:

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

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

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

Esempio

**Calcolare l'errore nel titolare una soluzione di  $\text{NH}_3$   $C_B = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{p}K_A = 9.24$ ) con  $\text{HCl}$   $0.1 \text{ M}$  impiegando come indicatore visuale il rosso metile ( $\text{p}K_I = 5.0$ ) o il rosso clorofenolo ( $\text{p}K_I = 6.1$ ).**

Al p.e., si ha una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  di concentrazione  $C = 0.1 \text{ M}/2 = 0.05 \text{ M}$  (il volume finale è raddoppiato).

Il pH della soluzione è:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_A \times C)^{1/2}$$

Da cui si ha:

$$\text{pH}_{\text{p.e.}} = \frac{1}{2} \times (\log C + \text{p}K_A) = \frac{1}{2} \times (1.30 + 9.24) = 5.27$$

Utilizzando il rosso metile che è un indicatore bicolore (rosso forma acida e giallo forma alcalina) si ha:  $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 5.0 - 1 = 4.0$ , quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando  $\text{pH}_{\text{p.f.}}$  è minore del punto equivalente quindi c'è un eccesso di acido. In particolare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$$

Da cui si ha:

$$\phi_{\text{R}\%} = [\text{H}_3\text{O}^+]/C \times 100 = (10^{-4} \text{ M}/0.05 \text{ M}) \times 100 = 0.2\%$$

Utilizzando, invece, il rosso clorofenolo che è un indicatore bicolore (giallo forma acida e rosso forma alcalina) si ha:  $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 6.1 - 1 = 5.1$ , quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando  $\text{pH}_{\text{p.f.}}$  è minore del punto equivalente quindi c'è un eccesso di acido. In particolare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5.1} \text{ M}$$

Da cui si ha:

$$\phi_{\text{R}\%} = [\text{H}_3\text{O}^+]/C \times 100 = (10^{-5.1} \text{ M}/0.05 \text{ M}) \times 100 = 0.02\%$$

Esempio

**Calcolare l'errore nel titolare una soluzione di  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $C_B = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{p}K_A = 4.75$ ) con  $\text{HCl}$   $0.1 \text{ M}$  impiegando come indicatore visuale il rosso metile ( $\text{p}K_I = 5.0$ ) o il metilarancio ( $\text{p}K_I = 3.7$ ).**

Al p.e., si ha una soluzione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  di concentrazione  $C = 0.1 \text{ M}/2 = 0.05 \text{ M}$  (il volume finale è raddoppiato).

Il pH della soluzione è:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_A \times C)^{1/2}$$

Da cui si ha:

$$\text{pH}_{\text{p.e.}} = \frac{1}{2} \times (\log C + \text{p}K_A) = \frac{1}{2} \times (1.30 + 4.75) = 3.02$$

Utilizzando il rosso metile che è un indicatore bicolore (rosso forma acida e giallo forma alcalina) si ha:  $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 5.0 - 1 = 4.0$ , quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando  $\text{pH}_{\text{p.f.}}$  è maggiore del punto equivalente quindi c'è un eccesso di base non titolato. In particolare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$$

Da cui si ha:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (C \times K_A) / [\text{H}_3\text{O}^+] = (0.05 \text{ M} \times 10^{-4.75} \text{ M}) / (10^{-4} \text{ M}) = 8.89 \times 10^{-3} \text{ M}$$

L'espressione dell'errore è:

$$\varphi_{\text{R}\%} = -[\text{CH}_3\text{COO}^-] / C \times 100$$

$$\varphi_{\text{R}\%} = (-8.89 \times 10^{-3} \text{ M} / 0.05 \text{ M}) \times 100 = -17.8\%$$

Utilizzando, invece, il metilarancio che è un indicatore bicolore (rosso forma acida e arancio forma alcalina) si ha:  $\text{pH}_{\text{p.f.}} = 3.7 - 1 = 2.7$ , quindi l'aggiunta di titolante si arresta quando  $\text{pH}_{\text{p.f.}}$  è minore del punto equivalente quindi c'è un eccesso di acido. In particolare:

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

Da cui si ha:

$$\varphi_{\text{R}\%} = [\text{H}_3\text{O}^+] / C \times 100 = (10^{-2.7} \text{ M} / 0.05 \text{ M}) \times 100 = 4\%$$

## 2.14. Titolabilità di protoliti deboli monoprotici

Un protolita debole è titolabile se la sua determinazione è condotta con un  $\varphi_R \leq (\pm 0.001)$ .

Titolando un acido debole con NaOH e 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:

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

Per un acido debole, al p.e. si ha:

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

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

da cui si ha:

$$(K_A \times C) \geq 1 \times 10^{-6}$$

Titolando una base debole con HCl e 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:  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{p.f.}} / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{p.e.}} = 10$ ) l'espressione dell'errore relativo percentuale assume la forma:

$$\varphi_R = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{p.f.}} / C \leq \pm 0.001 = 10 \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{p.e.}} / C \leq \pm 0.001$$

Per una base debole, al p.e. si ha:

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

$$\varphi_R = 10 \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{p.e.}} / C = (10/C)(C \times K_A)^{1/2} \leq \pm 1 \times 10^{-3}$$

da cui si ha:

$$(C / K_A) \geq 1 \times 10^8$$

## Esercizi di ricapitolazione

### N°1

Calcolare il pH e la capacità tamponate ( $\eta$ ) di una soluzione di NaF 0.08 M ( $pK_A = 3.17$ ).  
(R: **pH = 8.04,  $\eta = 5.05 \times 10^{-6}$  M**)

### N°2

Calcolare il pH e la capacità tamponante ( $\eta$ ) di una soluzione di acido borico,  $H_3BO_3$ , 0.07 M ( $pK_A = 9.24$ ).  
(R: **pH = 5.20,  $\eta = 2.91 \times 10^{-5}$  M**)

### N°3

Si titola una soluzione di acido salicilico, HA ( $pK_A = 2.97$ ), con NaOH. Sapendo che la concentrazione dell'acido, al punto finale, è 0.095 M. Calcolare il pH al punto equivalente e valutare, inoltre, l'errore di titolazione che si commette se si utilizza come indicatore visuale il blu timolo ( $pK_I = 8.2$ ).  
(R: **pH<sub>p.e.</sub> = 7.97;  $\varphi_{R\%} = 0.017\%$** )