

Titolazioni di acidi deboli poliprotici

Gli acidi poliprotici (diprotici nell'esempio che segue) sono in grado di dissociare più protoni in soluzione acquosa secondo le seguenti equazioni:



$$K_{a1} = [\text{H}^+][\text{HA}^-]/[\text{H}_2\text{A}]$$



$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{A}^{2-}]/[\text{HA}^-]$$

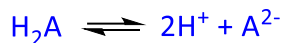
Le reazioni di dissociazione avvengono in successione e generalmente K_{a1} è maggiore di K_{a2} .

La curva di titolazione di un acido diprotico presenterà 2 distinti punti di equivalenza SOLO se il rapporto tra le costanti di acidità è almeno 10^3 : cioè $K_{a1} \gg K_{a2}$. La reazione di neutralizzazione può quindi essere considerata a stadi.

1

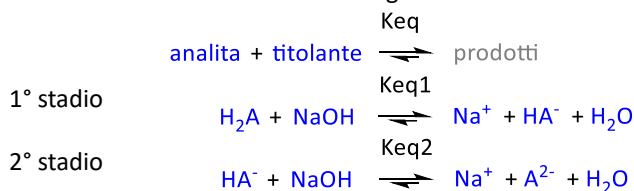
Titolazioni di acidi deboli poliprotici

Se le costanti sono molto simili, le reazioni di neutralizzazione avvengono simultaneamente (unico stadio: un solo punto di equivalenza) ed il problema analitico si riconduce al caso già descritto di titolazioni di acidi deboli monoprotici:



$$K_{a1} \cdot K_{a2} = [\text{H}^+]^2 [\text{A}^{2-}]/[\text{H}_2\text{A}]$$

Le reazioni di titolazione sono le seguenti:

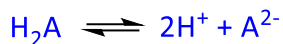


Sono entrambe reazioni con Keq molto grande poiché vale:

$$\text{Keq1} = K_{a1}/K_w \text{ e } \text{Keq2} = K_{a2}/K_w$$

2

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

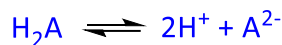


La curva di titolazione viene ricavata per via teorica valutando il pH nelle diverse situazioni a partire dai seguenti dati

N (H ⁺)	= Normalità analita = 2 Molarità
M (H ⁺)	= Molarità analita = ½ Normalità
V (H ⁺)	= Volume iniziale analita
N (OH ⁻)	= Normalità titolante
V (OH ⁻)	= Volume titolante aggiunto
V _{IPE}	= Volume al primo punto di equivalenza
V _{IIPE}	= Volume al secondo punto di equivalenza
K _w = 10 ⁻¹⁴	= costante autoprotolisi H ₂ O

3

Titolazioni di acidi deboli poliprototici



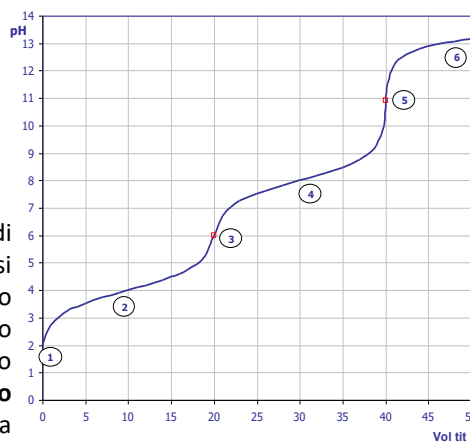
ed utilizzando le seguenti equazioni:

1 punto iniziale $V(\text{OH}^-) = 0$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} * M(\text{H}_2\text{A})}$$

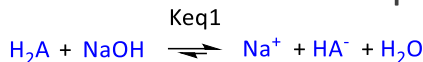
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Poiché la reazione di neutralizzazione avviene a stadi, si avrà che il titolante aggiunto reagisce esclusivamente con il primo protone. Si utilizza pertanto l'equazione riferita ad **un acido monoprototico** (la **Molarità** indica proprio che si neutralizza un solo protone).



4

Titolazioni di acidi deboli poliprotici



2 eccesso analita (1° stadio) $0 < V(\text{OH}^-) < V_{\text{IPE}}$

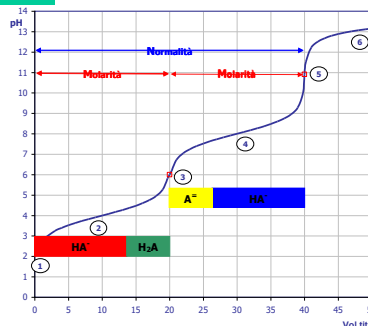
In soluzione è presente H_2A e HA^- : soluzione TAMPONE!!!

$$[\text{H}^+] = K_{a1} [\text{H}_2\text{A}] / [\text{HA}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{M(\text{H}_2\text{A}) \cdot V(\text{H}_2\text{A}) - N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V_{\text{totale}}}$$

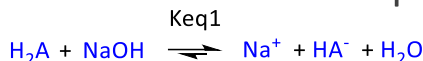
$$[\text{HA}^-] = \frac{N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V_{\text{totale}}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$



5

Titolazioni di acidi deboli poliprotici



2 eccesso analita (1° stadio) $0 < V(\text{OH}^-) < V_{\text{IPE}}$

In soluzione è presente H_2A e HA^- : soluzione TAMPONE!!!

$$[\text{H}^+] = K_{a1} [\text{H}_2\text{A}] / [\text{HA}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{M(\text{H}_2\text{A}) \cdot V(\text{H}_2\text{A}) - N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V_{\text{totale}}}$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V_{\text{totale}}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Esempio:

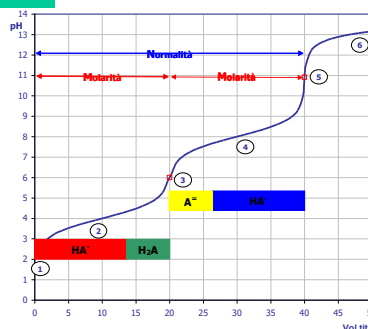
20ml di H_2A 0,100M titolati con NaOH 0,100M

$$K_{a1} = 1,00 \cdot 10^{-3} \quad K_{a2} = 1,00 \cdot 10^{-7}$$

Se H_2A è 0,100M, la sua normalità è 0,200N

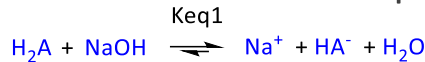
$$(N = 2M, M = N/2)$$

Utilizzare la molarità e non la normalità nell'equazione vuol dire titolare metà degli equivalenti!



6

Titolazioni di acidi deboli poliprotici



2 eccesso analita (1° stadio) $0 < V(\text{OH}^-) < V_{\text{IPE}}$

In soluzione è presente H_2A e HA^- : soluzione TAMPONE!!!

$$[\text{H}^+] = \text{Ka1} [\text{H}_2\text{A}]/[\text{HA}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = [\text{M}(\text{H}_2\text{A}) \cdot V(\text{H}_2\text{A}) - \text{N}(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)] / [V_{\text{totale}}]$$

$$[\text{HA}^-] = \text{N}(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) / [V_{\text{totale}}]$$

$$[\text{H}^+] = \text{Ka1} [\text{M}(\text{H}_2\text{A}) \cdot V(\text{H}_2\text{A}) - \text{N}(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)] / \text{N}(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Esempio:

Quindi dopo l'aggiunta di 5ml di titolante:

$$[\text{H}_2\text{A}] = [0,100\text{M} (0,200/2 \text{ N}) \cdot 20\text{ml} - 0,100\text{N}(\text{M}) \cdot 5\text{ml}] / 25\text{ml}$$

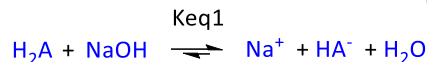
$$[\text{HA}^-] = 0,100\text{N}(\text{M}) \cdot 5\text{ml} / 25\text{ml}$$

$$[\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-3} \quad [\text{H}_2\text{A}]/[\text{HA}^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} (2-0,5)/0,5 = 3,00 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH} = 2,52$$

Utilizzare la molarità e non la normalità nell'equazione vuol dire **titolare metà degli equivalenti!**

7

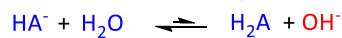
Titolazioni di acidi deboli poliprotici



3 1° punto di equivalenza $V(\text{OH}^-) = V_{\text{IPE}}$

In soluzione è presente HA^- : anfolita (sostanza che si comporta da acido e da base).

Kidrolisi = $K_w/\text{Ka1}$



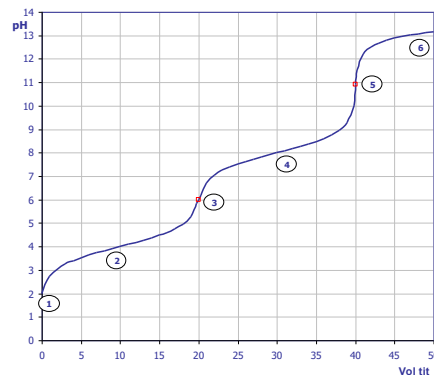
idrolisi **BASICA**

Ka2



dissociazione **ACIDA**

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\text{Ka1} \cdot \text{Ka2}}$$

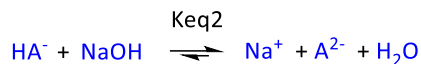


8

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * K_{a2}}$$

Si osserva che il pH di soluzioni contenenti anfotriti (così come già osservato per soluzioni tampone) è **INDIPENDENTE** dalla concentrazione!!!



4 eccesso analita (2° stadio) $0 < V(OH^-) < V_{IPE}$

In soluzione sono presenti HA^- e A^{2-} : soluzione TAMPONE!!!

$$[H^+] = K_{a2} * [HA^-]/[A^{2-}]$$

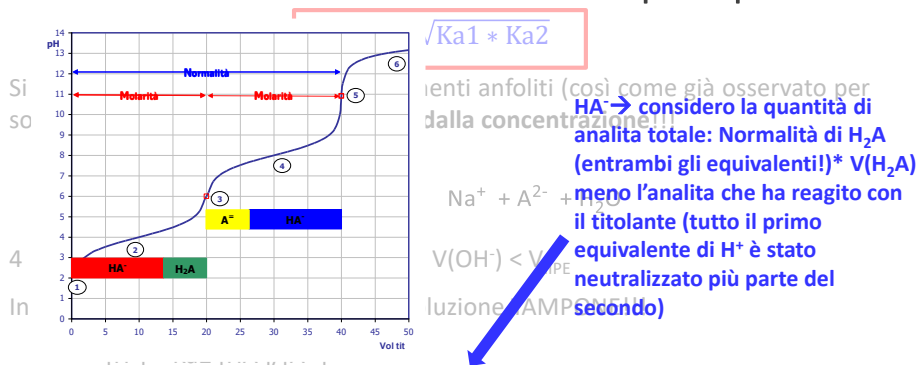
$$[HA^-] = [N(H_2A) * V(H_2A) - N(OH^-) * V(OH^-)]/[V_{totale}]$$

$$[A^{2-}] = [N(OH^-) * V(OH^-) - M(H_2A) * V(H_2A)]/[V_{totale}]$$

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

9

Titolazioni di acidi deboli poliprototici



$$[HA^-] = [N(H_2A) * V(H_2A) - N(OH^-) * V(OH^-)]/[V_{totale}]$$

$$[A^{2-}] = [N(OH^-) * V(OH^-) - M(H_2A) * V(H_2A)]/[V_{totale}]$$

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

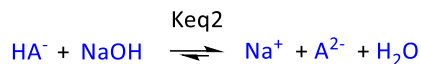
A²⁻ -> è il titolante aggiunto finora meno quello che ha reagito per neutralizzare il primo protone acido H₂A, per cui la normalità dell'analita iniziale/2, ossia la molarità.

10

Titolazioni di acidi deboli poliprotici

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * K_{a2}}$$

Si osserva che il pH di soluzioni contenenti anfotriti (così come già osservato per soluzioni tampone) è **INDIPENDENTE dalla concentrazione!!!**



4 eccesso analita (2° stadio) $0 < V(OH^-) < V_{IIP2}$

In soluzione sono presenti HA^- e A^{2-} : soluzione TAMPONE!!!

Esempio:

20ml di H_2A 0,100M titolati con NaOH 0,100M

$K_{a1} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ $K_{a2} = 1,00 \cdot 10^{-7}$

Se H_2A è 0,100M, la sua normalità è 0,200N

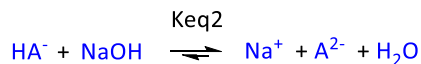
(N = 2M, M = N/2)

11

Titolazioni di acidi deboli poliprotici

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * K_{a2}}$$

Si osserva che il pH di soluzioni contenenti anfotriti (così come già osservato per soluzioni tampone) è **INDIPENDENTE dalla concentrazione!!!**



4 eccesso analita (2° stadio) $0 < V(OH^-) < V_{IIP2}$

In soluzione sono presenti HA^- e A^{2-} : soluzione TAMPONE!!!

Esempio:

dopo l'aggiunta di 25ml di titolante:

$$[HA^-] = \frac{N(H_2A) \cdot V(H_2A) - N(OH^-) \cdot V(OH^-)}{[V_{totale}]} = \frac{0,200N \cdot 20ml - 0,100 \cdot 25ml}{45ml}$$

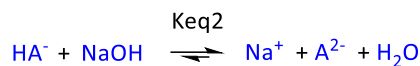
$$[A^{2-}] = \frac{N(OH^-) \cdot V(OH^-) - M(H_2A) \cdot V(H_2A)}{[V_{totale}]} = \frac{0,100N \cdot 25ml - 0,100M \cdot 20ml}{45ml}$$

$$[H^+] = K_{a2} \cdot \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]} = 1,00 \cdot 10^{-7} \cdot (1,5/0,5) = 3 \cdot 10^{-7} \quad pH = 6,5$$

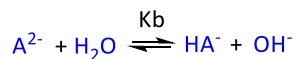
12

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

5 2° punto di equivalenza $V(\text{OH}^-) = V_{\text{IIPE}}$



In soluzione è presente A^{2-} IDROLISI BASICA



$$K_{\text{idrolisi}} = K_b = K_w/K_{a2} = [\text{HA}^-][\text{OH}^-]/[\text{A}^{2-}]$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2}} * [\text{A}^{2-}]}$$

$$[\text{A}^{2-}] = N(\text{OH}^-) * V(\text{OH}^-) / [V(\text{H}_2\text{A}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

13

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

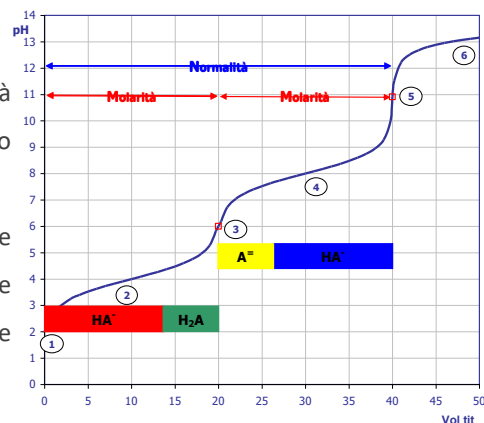
6 eccesso di titolante $V(\text{OH}^-) > V_{\text{IIPE}}$

$$[\text{OH}^-] = [N(\text{OH}^-) * V(\text{OH}^-) - N(\text{H}_2\text{A}) * V(\text{H}_2\text{A})] / [V(\text{H}_2\text{A}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

L'equazione utilizzata è la stessa già descritta nella titolazione di acidi forti o deboli con base forte.

La curva di titolazione viene rappresentata graficamente dalle variazioni di pH in funzione del volume di titolante aggiunto.



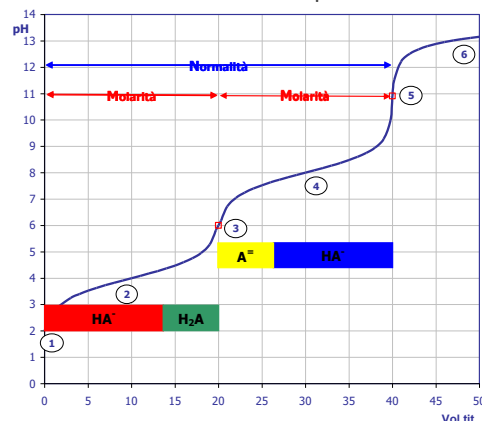
14

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

Viene discussa nei seguenti termini:

- Il pH aumenta nel corso di tutta la titolazione ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$);
- la curva può essere vista come 2 titolazioni di acidi deboli monoprototici in successione;

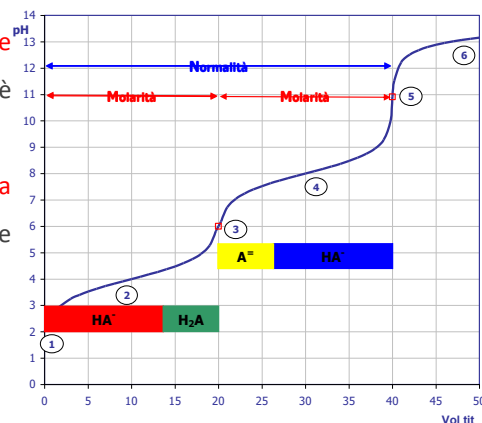
- il pH al **punto iniziale** dipende dalla concentrazione iniziale di analita e dalla K_{a1} dell'acido
- il pH nella **prima zona tampone** dipende solo dalla K_{a1} dell'acido ed è indipendente dalla concentrazione



15

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

- il pH al **primo punto di equivalenza** dipende dalle costanti K_{a1} e K_{a2} ed è **indipendente** dalla concentrazione
- il pH nella **seconda zona tampone** dipende solo dalla K_{a2} dell'acido ed è indipendente dalla concentrazione
- il pH al **secondo punto di equivalenza** è sempre **basico**; dipende dalla K_{a2} e dalla concentrazione

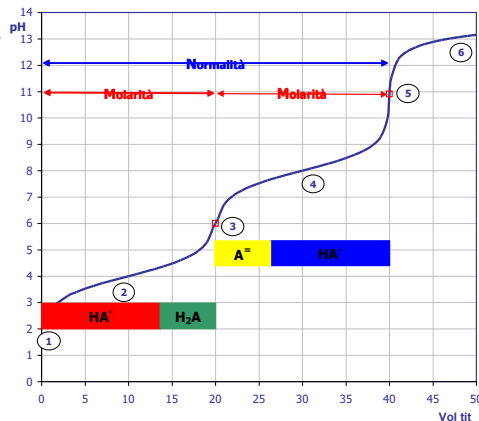


16

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

il volume corrispondente al secondo punto di equivalenza è esattamente il doppio del volume corrispondente al primo punto di equivalenza

- 6) il pH dopo il secondo punto di equivalenza è sempre basico (eccesso di titolante).

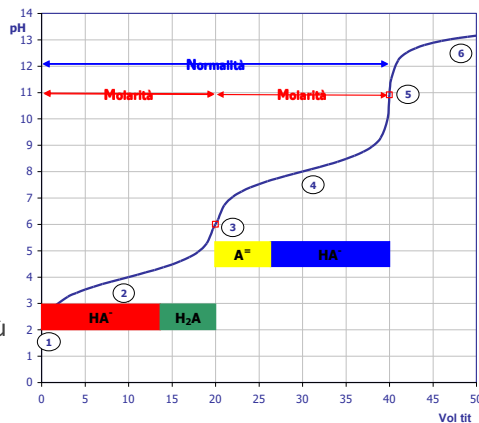


17

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

Anche in questo caso si osservano significative variazioni di ordinata (pH) in corrispondenza dei punti di equivalenza:

- il primo punto di equivalenza è tanto più visibile tanto più grande è la differenza tra le due costanti K_{a1} e K_{a2} (netta separazione tra i due stadi del processo di neutralizzazione)
- il secondo punto di equivalenza è tanto più visibile tanto più grande è il valore della costante K_{a2} (cioè tanto più forte è l'acido in seconda dissociazione)

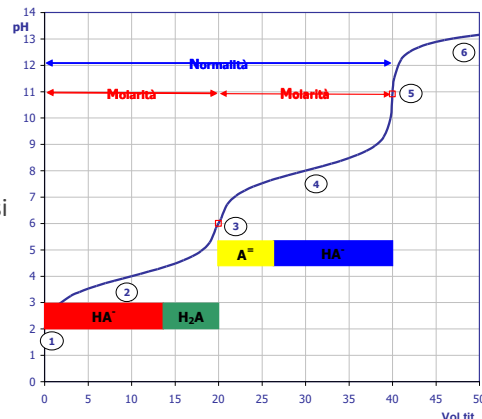


18

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

Il punto di equivalenza viene evidenziato da indicatori chimici acido – base che dovranno avere un intervallo di viraggio prossimo al pH corrispondente al punto di equivalenza che si prende in considerazione:

- se possibile conviene valutare il secondo punto di equivalenza poiché è più grande la misura volumetrica (e quindi più piccolo l'errore relativo che si commette sulla misura).



19

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

La curva di titolazione viene modificata da tutti i parametri che compaiono nelle equazioni utilizzate per descriverla: in questo caso la **diluizione** ed il valore delle costanti **Ka1** e **Ka2**.

Diluizione

L'effetto della diluizione su una titolazione acido debole diprotico – base forte comporta: un innalzamento del pH al punto iniziale, un abbassamento del pH al secondo punto di equivalenza e dopo il secondo punto di equivalenza (situazione del tutto simile a quella osservata per l'acido debole monoprotico). La diluizione **NON** ha effetto nelle due regioni tampone ed al primo punto di equivalenza.

In pratica, la diluizione determina una minor variazione di pH corrispondente al secondo punto di equivalenza.

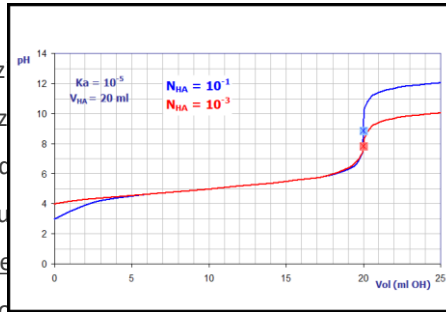
20

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

La curva di titolazione viene modificata da tutti i parametri che compaiono nelle equazioni utilizzate per descriverla: in questo caso la **diluizione** ed il valore delle costanti **Ka1** e **Ka2**.

Diluizione

L'effetto della diluizione comporta: un innalzamento del pH al secondo punto di equivalenza del tutto simile a quello del primo punto di equivalenza. NON ha effetto sulle



protico – base forte. L'innalzamento del pH al secondo punto di equivalenza (situazione protica). La diluizione ha un effetto simile a quello del primo punto di equivalenza.

In pratica, la diluizione determina una minor variazione di pH corrispondente al secondo punto di equivalenza.

21

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

Effetto della Ka

Punto iniziale

$$[H^+] = \sqrt{Ka1 \cdot M(H_2A)}$$

Secondo punto di equivalenza

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kw}{Ka2} \cdot [A^{2-}]}$$

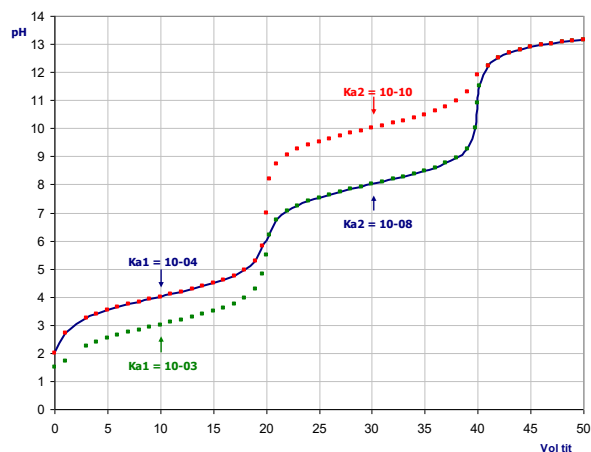
Dopo il secondo PE

$$[OH^-] = [N(OH^-) \cdot V(OH^-) - N(H_2A) \cdot V(H_2A)] / [V(H_2A) + V(OH^-)]$$

22

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

Ka1 e Ka2: Il secondo parametro che modifica la curva è la forza dell'acido, espressa in termini di **Ka1** e **Ka2**.

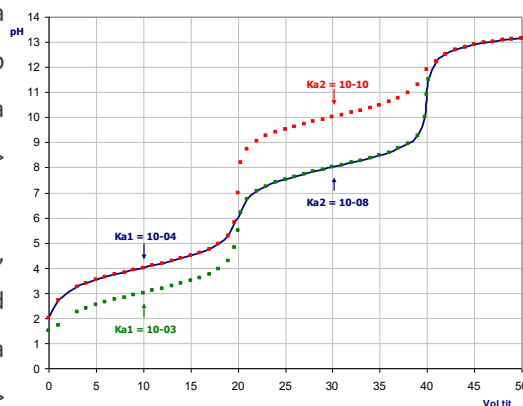


23

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

La diminuzione della forza dell'acido ($K_a \downarrow$) determina un innalzamento della curva di titolazione:

- al punto iniziale, nella prima regione tampone ed al primo punto di equivalenza (K_{a1}) (curva blu $\rightarrow K_{a1} = 10^{-4} >$ curva verde $\rightarrow K_{a1} = 10^{-3}$);
- al primo punto di equivalenza, nella seconda regione tampone ed al secondo punto di equivalenza (K_{a2}) (curva rossa $\rightarrow K_{a2} = 10^{-10} >$ curva blu $\rightarrow K_{a2} = 10^{-8}$).



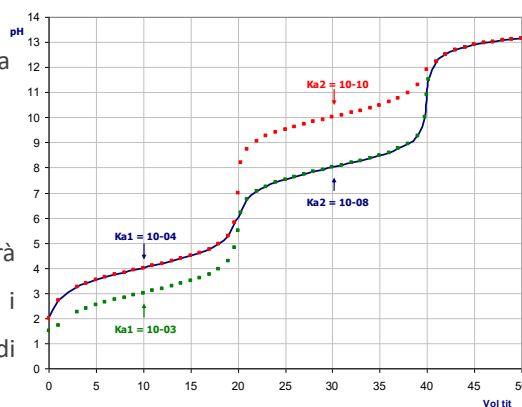
24

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

Dopo il punto di equivalenza

(**eccesso di titolante**) le K_a non hanno nessuna influenza sulla curva di titolazione (NON compaiono nell'equazione utilizzata).

La scelta dell'indicatore dovrà tenere in considerazione entrambi i fattori che influenzano la curva di titolazione (diluizione e K_a).



25

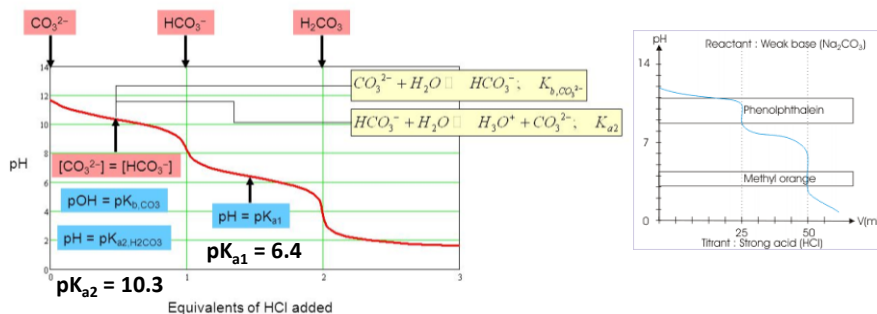
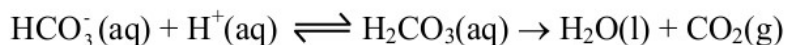
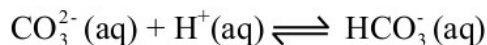
Titolazioni di acidi deboli poliprototici

Riepilogando, la determinazione quantitativa di un acido debole poliprototico (**analita**) è possibile mediante titolazione con una base forte (**titolante**).

- Si ricava la curva di titolazione descrivendo i 6 punti/regioni caratteristici:
 1. punto iniziale
 2. prima zona tampone
 3. primo punto di equivalenza
 4. seconda zona tampone
 5. secondo punto di equivalenza
 6. eccesso di titolante
- La curva di titolazione dipende dalla diluizione e dalla forza dell'acido. La diluizione e/o valori di K_{a2} piccoli (acidi molto deboli) determinano una diminuzione della variazione di pH corrispondente al secondo punto di equivalenza.
 - Sulla base della curva di titolazione si opera la scelta dell'indicatore.
 - Le limitazioni riscontrate derivano dalla diluizione e dalle K_a .

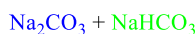
26

Titolazioni di basi deboli poliprotiche

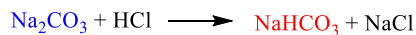


27

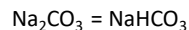
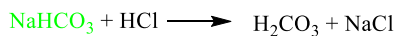
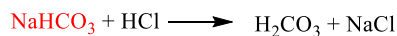
Titolazioni di miscele



I (base forte)

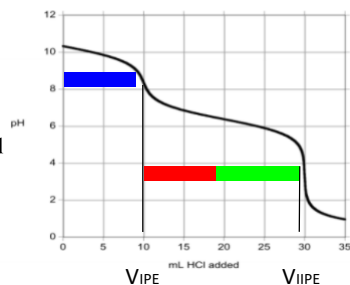


I (base debole)



$$n \text{ equiv Na}_2\text{CO}_3 = N_{\text{HCl}} * (V_{\text{IPE}} * 2) / 1000$$

$$n \text{ equiv NaHCO}_3 = N_{\text{HCl}} * (V_{\text{IIPE}} - (V_{\text{IPE}} * 2)) / 1000$$



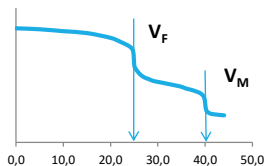
28

Titolazioni di miscele

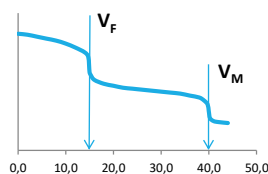
Esempio:

Due casi:

$$V_F > \frac{1}{2} V_M \\ \approx 25 \quad \approx 20$$



$$V_F < \frac{1}{2} V_M \\ \approx 15 \quad \approx 20$$



V_F = viraggio fenoltaleina (V_{IPE})

V_M = viraggio metilarancio (V_{IIE})

31

Titolazioni di miscele

Esempio

Due casi:

$V_F < \frac{1}{2} V_M \rightarrow 14,9 < 19,9 \rightarrow$ MISCELA $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$

$V_F > \frac{1}{2} V_M$

$V_F = 14,9\text{ml}$

$V_M = 39,8\text{ml}$

$N(\text{HCl}) 0,1000\text{N}$

$V(\text{mix}) = 25,0\text{ml}$

$n \text{ equiv Na}_2\text{CO}_3 = N_{\text{HCl}} * (V_F * 2) / 1000 = 0,1000\text{N} * 29,8\text{ml} / 1000 = 0,00298$

$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n \text{ equiv Na}_2\text{CO}_3 * 1000 / V(\text{mix}) = 0,1192\text{N}$

$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = N(\text{HCl}) * 2 V_F / V(\text{mix}) = 0,1000 * 29,8\text{ml} / 25\text{ml} = 0,1192\text{N}$

$n \text{ equiv NaHCO}_3 = N_{\text{HCl}} * (V_M - (V_F * 2)) / 1000 = 0,1000\text{N} * (39,8\text{ml} - 29,8\text{ml}) / 1000 = 0,0010$

$N(\text{NaHCO}_3) = n \text{ equiv Na}_2\text{CO}_3 * 1000 / V(\text{mix}) = 0,0400\text{N}$

$N(\text{NaHCO}_3) = N(\text{HCl}) * (V_M - (V_F * 2)) / V(\text{mix}) = 0,1000 * 10,0\text{ml} / 25\text{ml} = 0,0400\text{N}$

32

Titolazioni di miscele

Esempio

Due casi:

$$V_F < \frac{1}{2} V_M$$

$$V_F > \frac{1}{2} V_M \rightarrow 25,1 > 20,1 \rightarrow \text{MISCELA NaOH + Na}_2\text{CO}_3$$

$$V_F = 25,1 \text{ ml}$$

$$V_M = 40,2 \text{ ml}$$

$$N(\text{HCl}) 0,1000 \text{ N}$$

$$V(\text{mix}) = 25,0 \text{ ml}$$

$$n \text{ equiv Na}_2\text{CO}_3 = N_{\text{HCl}} \times 2(V_M - V_F)/1000 = 0,1000 \text{ N} \times 30,2 \text{ ml}/1000 = 0,00302$$

$$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n \text{ equiv Na}_2\text{CO}_3 \times 1000/V(\text{mix}) = 0,1208 \text{ N}$$

$$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = N(\text{HCl}) \times 2(V_M - V_F)/V(\text{mix}) = 0,1000 \times 30,2 \text{ ml}/25 \text{ ml} = 0,1208 \text{ N}$$

$$n \text{ equiv NaOH} = N_{\text{HCl}} \times (V_M - 2(V_M - V_F))/1000 = 0,1000 \text{ N} \times (40,2 \text{ ml} - 30,2 \text{ ml})/1000 = 0,00100$$

$$N(\text{NaOH}) = n \text{ equiv NaOH} \times 1000/V(\text{mix}) = 0,0400 \text{ N}$$

$$N(\text{NaOH}) = N(\text{HCl}) \times (V_M - 2(V_M - V_F))/V(\text{mix}) = 0,1000 \times 10,0 \text{ ml}/25 \text{ ml} = 0,0400 \text{ N}$$

33

Titolazioni di miscele

Esercizio

La titolazione di 50,0 ml di una soluzione contenente NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH (in una combinazione compatibile) con HCl 0,100N dà i seguenti $V(\text{HCl})$ ai due punti di equivalenza:

$$V_{\text{PEI}} = 22,1 \text{ ml (viraggio fenolftaleina, } V_F)$$

$$V_{\text{PEII}} = 48,4 \text{ ml (viraggio metilarancio, } V_M)$$

Determinare la composizione e le concentrazioni in normalità del soluto nella soluzione di partenza.

34

Titolazioni di miscele

Esercizio

La titolazione di 50,0 ml di una soluzione contenente NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH (in una combinazione compatibile) con HCl 0,100N dà i seguenti $V(\text{HCl})$ ai due punti di equivalenza:

$$V_{\text{PEI}} = 22,1\text{ml (viraggio fenolftaleina, } V_F)$$

$$V_{\text{PEII}} = 48,4\text{ml (viraggio metilarancio, } V_M)$$

Determinare la composizione e le concentrazioni in normalità del soluto nella soluzione di partenza.

$$V_F < \frac{1}{2} V_M \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$$

$$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = N(\text{HCl}) * 2 V_F / V(\text{mix}) = 0,100\text{N} * 44,2\text{ml} / 50\text{ml} = 0,0884\text{N}$$

$$N(\text{NaHCO}_3) = N(\text{HCl}) * (V_M - (V_F * 2)) / V(\text{mix}) = 0,100\text{N} * 4,2\text{ml} / 50\text{ml} = 0,0084\text{N}$$

35

Titolazioni di miscele

Esercizio

La titolazione di 50,0 ml di una soluzione contenente NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH (in una combinazione compatibile) con HCl 0,100N dà i seguenti $V(\text{HCl})$ ai due punti di equivalenza:

$$V_{\text{PEI}} = 24,2\text{ml (viraggio fenolftaleina, } V_F)$$

$$V_{\text{PEII}} = 40,6\text{ml (viraggio metilarancio, } V_M)$$

Determinare la composizione e le concentrazioni in normalità del soluto nella soluzione di partenza.

36

Titolazioni di miscele

Esercizio

La titolazione di 50,0 ml di una soluzione contenente NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH (in una combinazione compatibile) con HCl 0,100N dà i seguenti $V(\text{HCl})$ ai due punti di equivalenza:

$$V_{\text{PEI}} = 24,2\text{ml (viraggio fenolftaleina, } V_F)$$

$$V_{\text{PEII}} = 40,6\text{ml (viraggio metilarancio, } V_M)$$

Determinare la composizione e le concentrazioni in normalità del soluto nella soluzione di partenza.

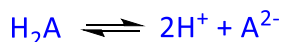
$$V_F > \frac{1}{2} V_M \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$$

$$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = N(\text{HCl}) * 2(V_M - V_F) / V(\text{mix}) = 0,100 * 32,8\text{ml} / 50\text{ml} = 0,0656\text{N}$$

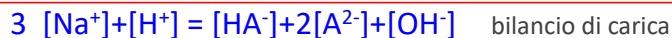
$$N(\text{NaOH}) = N(\text{HCl}) * (V_M - 2(V_M - V_F)) / V(\text{mix}) = 0,100 * 7,8\text{ml} / 50\text{ml} = 0,0156\text{N}$$

37

Titolazioni di acidi deboli poliprotici



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} * K_{a2}}$$



Un sistema di 5 equazioni indipendenti consente di risolvere le 5 incognite.

Per semplificare, si sottrae il bilancio di massa dal bilancio di carica (3-4).

38

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

Per semplificare, si sottrae il bilancio di massa dal bilancio di carica (3-4).

$$3 \quad [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \text{bilancio di carica}$$

$$4 \quad C_{\text{NaHA}} = [\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad \text{bilancio di massa}$$

$$[\cancel{\text{Na}^+}] + [\text{H}^+] - [\cancel{\text{Na}^+}] = [\cancel{\text{HA}^-}] + 2[\cancel{\text{A}^{2-}}] + [\text{OH}^-] - ([\cancel{\text{H}_2\text{A}}] + [\cancel{\text{HA}^-}] + [\cancel{\text{A}^{2-}}])$$

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

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

Si esprime in termini di costanti e di concentrazione della specie maggiormente presente (HA^-):

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}^-][\text{H}^+] / K_{a1}$$

$$[\text{A}^{2-}] = K_{a2} * [\text{HA}^-] / [\text{H}^+]$$

sostituendo nella

$$[\text{H}^+] = (K_{a2} * [\text{HA}^-] / [\text{H}^+]) + K_w / [\text{H}^+] - ([\text{H}^+][\text{HA}^-] / K_{a1})$$

39

Titolazioni di acidi deboli poliprototici

$$[\text{H}^+] = (K_{a2} * [\text{HA}^-] / [\text{H}^+]) + K_w / [\text{H}^+] - ([\text{H}^+][\text{HA}^-] / K_{a1})$$

moltiplico per $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+]^2 = (K_{a2} * [\text{HA}^-]) + K_w - ([\text{H}^+]^2 [\text{HA}^-] / K_{a1})$$

raccolgo i termini:

$$[\text{H}^+]^2 * ([\text{HA}^-] / K_{a1} + 1) = K_{a2} * [\text{HA}^-] + K_w$$

riordino:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} * [\text{HA}^-] + K_w}{1 + [\text{HA}^-] / K_{a1}}}$$

moltiplico per K_{a1} :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} * K_{a2} * [\text{HA}^-] + K_{a1} * K_w}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}}$$

in base al valore delle costanti, supponendo:

$$[\text{HA}^-] \gg K_{a1} \quad \text{e} \quad K_{a2} * [\text{HA}^-] \gg K_w$$

l'equazione si semplifica a:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} * K_{a2}}$$

40