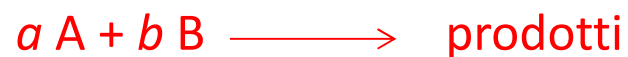


TITOLAZIONI ACIDO-BASE

INDICATORI di pH

TITOLAZIONI

La titolazione è un'operazione chimica che ha come obiettivo quello di determinare la concentrazione incognita di un composto A in una sua soluzione.



A e B possono essere di qualsiasi natura, così come la reazione purché questa sia:

- veloce
- a stechiometria univocamente definita
- completa

Il reattivo B è introdotto goccia a goccia nella soluzione da titolare tramite una buretta. L'operazione prosegue, mantenendo in costante agitazione la soluzione da titolare, fino al raggiungimento del **punto di equivalenza**, cioè quando la quantità di **titolante B** aggiunto è esattamente quella stechiometricamente necessaria per far reagire tutto il **titolando A** presente nella soluzione.

Al punto equivalente : **n. equivalenti A = n. equivalenti B** ovvero

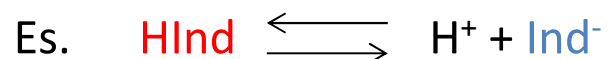
$$N_A V_A = N_B V_B$$

TITOLAZIONI ACIDO-BASE e INDICATORI di pH

Le titolazioni acido-base sono un caso particolare di titolazioni che prevedono una reazione fra un acido e una base .

Il metodo classico per constatare il raggiungimento del punto di equivalenza consiste nell'impiego di indicatori.

Gli indicatori cromatici di pH sono acidi e basi deboli che hanno la peculiarità di avere la forma indissociata (HInd) e quella dissociata (Ind⁻) di colore diverso. E sono aggiunti alla soluzione da titolare in quantità molto piccole.



$$K_{\text{Ind}} = [\text{H}^+] [\text{Ind}^-] / [\text{HInd}] \quad \text{da cui:} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{Ind}} [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-]$$

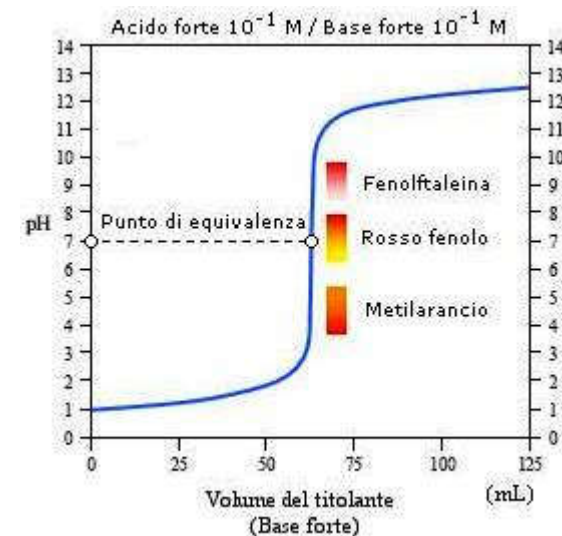
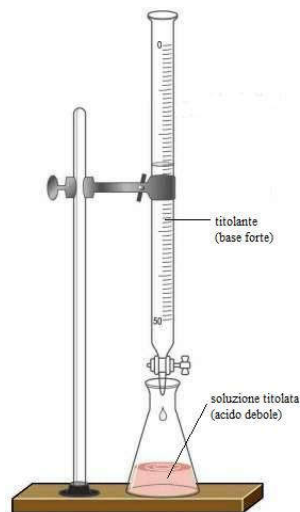
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - \log [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-]$$

L'occhio umano percepisce il colore della specie più abbondante se la sua concentrazione è almeno 10 volte maggiore di quella dell'altra, per cui:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$$

Tipi di Indicatori

Indicatore	Intervallo di viraggio(pH)	COLORE	
		Forma acida	Forma basica
Blu timolo	1.2÷2.7	Rosso	Giallo
Blu di bromofenolo	3.0÷4.6	Giallo	Blu
Metilarancio	3.1÷4.4	Rosso	Giallo
Verde di bromocresolo	3.8÷5.4	Giallo	Blu
Rosso di metile	4.2÷6.3	Rosso	Giallo
Giallo nitrazina	6.0÷7.2	Giallo	Blu
Blu timolo	8.0÷9.6	Giallo-Verde	Blu-Viola
Fenolftaleina	8.3÷10.0	Incolore	Rosso-Fucsia
Tropeolina	11.0÷13.0	Giallo	Arancio



Titolazione acido forte-base forte. Indicatore: Rosso fenolo (Intervallo di viraggio: pH 6.4-8.0)

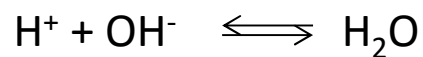
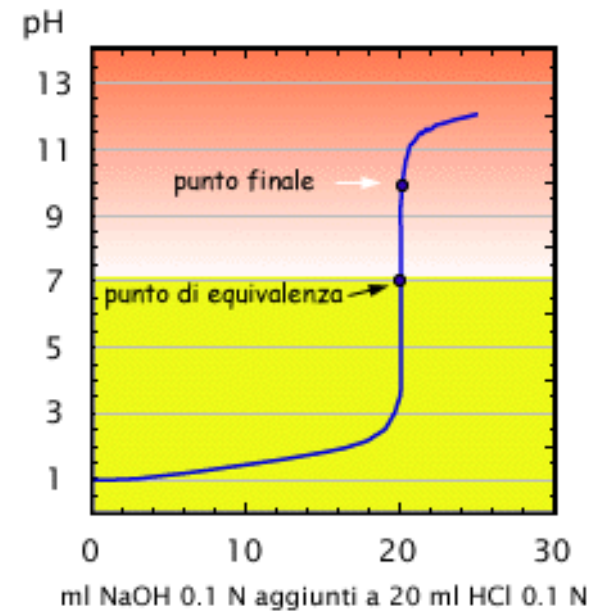
CURVA DI TITOLAZIONE ACIDO FORTE - BASE FORTE

Titolazione di 20 cm³ di un soluzione acquosa di HCl 0.1 N con una soluzione acquosa di NaOH 0.1 N

Titolando: HCl 0.1 N, Vol. iniziale: 20 ml – Titolante: NaOH 0.1 N

Indicatore: Rosso fenolo

NaOH (ml)	Vol. tot. (ml)	[HCl] N	pH	HIn (%)	colore
0	20	0.10	1.0	100	giallo
+ 10	30	0.033	1.5	100	giallo
+ 9	39	0.0256	2.6	100	giallo
+ 0.9	39.9	0.0025	3.6	100	giallo
+ 0.09	39.99	2.5x10 ⁻⁵	4.6	99.8	giallo
+ 0.05	40.04	NaOH=9.99x10 ⁻⁵	10	0.2	rosso



pH al punto equivalente = 7

Indicatore Rosso fenolo: vira nell'intervallo di pH 6.4 - 8.0

Titolazione acido forte-base forte

Immaginiamo di titolare una soluzione 0,1 N di HCl con una soluzione 0,1 N di NaOH. Osserviamo che, essendo l'acido cloridrico un acido monoprotico e l'idrossido di sodio una base monoprotica, in questo caso per entrambi molarità e normalità coincidono.

$$c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M} = 0,1 \text{ N} = N_A$$

$$c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ M} = 0,1 \text{ N} = N_B$$

Inseriamo la soluzione di idrossido di sodio nella buretta (titolante), poniamo un volume noto (V_A) di soluzione di acido cloridrico nel becher (titolato) e procediamo con la titolazione. Supponiamo di poter misurare il pH della soluzione di HCl durante lo svolgimento della titolazione (nei prossimi capitoli vedremo come è possibile farlo) e di costruire punto per punto la curva di titolazione



Prima dell'inizio della titolazione, nel becher è presente una soluzione 0,10 M di HCl, un acido monoprotico forte, totalmente dissociato, secondo la reazione:



La concentrazione di ioni H_3O^+ è quindi uguale alla concentrazione analitica dell'acido:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$$

ed il pH risulta:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,1) = 1$$

Iniziamo ad aggiungere la soluzione di NaOH dalla buretta; tra acido cloridrico ed idrossido di sodio ha luogo la reazione di neutralizzazione:

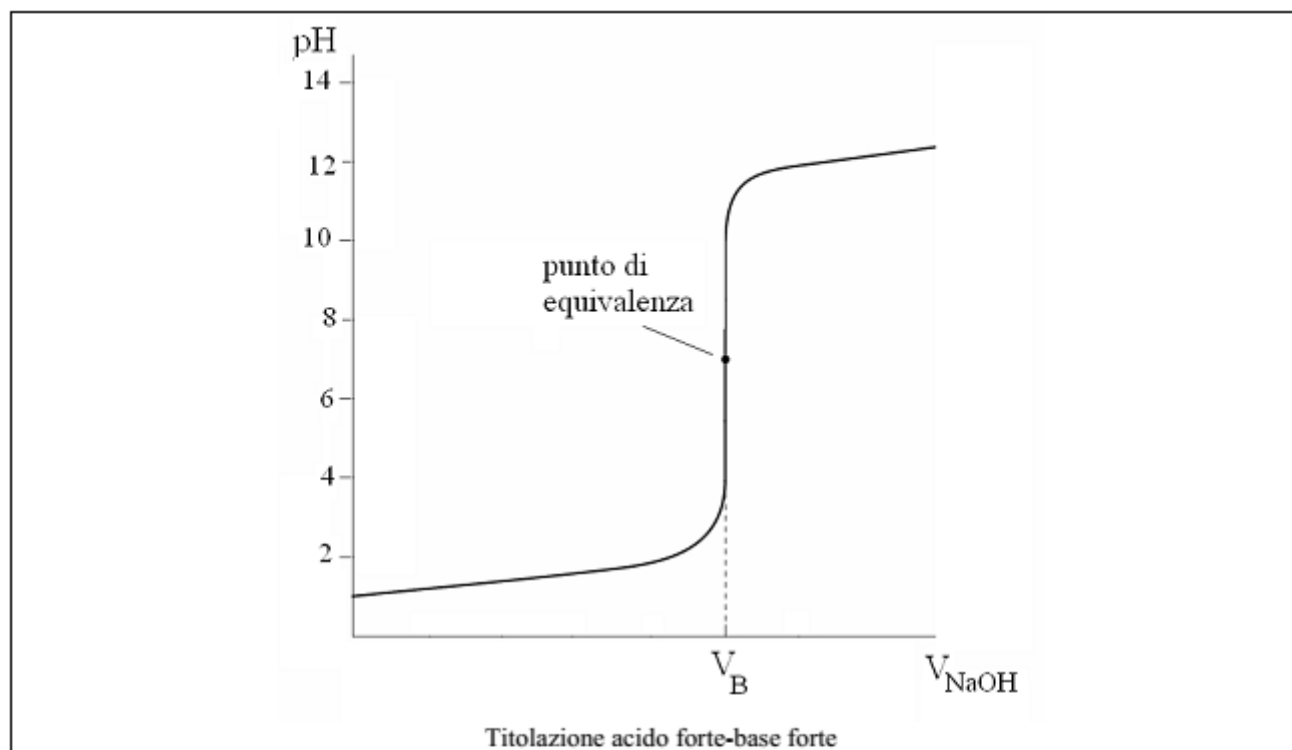


Stiamo aggiungendo una base e questo provoca un aumento del pH della soluzione; tuttavia, nella fase iniziale della titolazione, la curva di titolazione mostra una variazione di pH estremamente modesta. Infatti, una soluzione concentrata di acido forte possiede proprietà tamponanti, ovvero il suo pH non varia apprezzabilmente in seguito ad aggiunta di piccole quantità di acidi o basi.

Procedendo con le aggiunte, la concentrazione di acido cloridrico non neutralizzato dall'idrossido di sodio diminuisce sempre di più e la soluzione perde gradualmente la sua capacità tamponante.

In corrispondenza del punto di equivalenza si osserva una brusca variazione, ovvero un salto di pH, che da valori acidi si porta rapidamente a valori molto basici.

Il punto di equivalenza corrisponde al punto di massima pendenza della curva di titolazione; dal punto di vista matematico è un punto di flesso, ovvero un punto in cui la derivata prima della curva presenta un massimo e la derivata seconda si annulla. All'equivalenza tutto l'acido cloridrico è stato neutralizzato dalla base, pertanto la soluzione risulta neutra (pH=7).



Al punto di equivalenza il numero di equivalenti (ed in questo caso anche di moli) di base aggiunta all'acido eguaglia il numero iniziale di equivalenti di acido:

$$n_{\text{eqA}} = n_{\text{eqB}}$$

ed è possibile determinare la normalità della soluzione a titolo incognito mediante l'equazione:

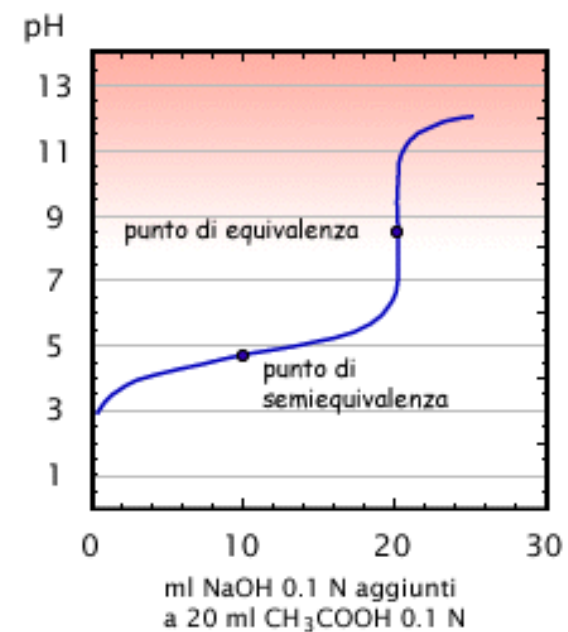
$$N_A V_A = N_B V_B$$

Se si procede con le aggiunte di titolante oltre il punto di equivalenza, si osserva che, dopo il salto di pH, il pH della soluzione, tende nuovamente a stabilizzarsi intorno a valori molto basici, a causa dell'eccesso di idrossido di sodio.

CURVA DI TITOLAZIONE ACIDO DEBOLE - BASE FORTE

Titolazione di 20 cm³ di CH₃COOH 0.1 N con NaOH 0.1 N

Titolo CH ₃ COOH 0.1 N, Vol. iniziale 20 ml Indicatore: Fenolftaleina – Titolante: NaOH 0.1 N					
NaOH (ml)	Vol. tot. (ml)	[acido]:[sale]	pH	HIn (%)	col.
0	20	75:1	2.87	100	
+ 1	21	19:1	3.47	100	
+ 1	22	9:1	3.79	100	
+ 8	30	1:1	4.74	100	
+ 9	39	1:19	6.02	100	
+ 0.5	39.5	1:39	6.34	99.9	
+ 0.4	39.9	1:199	7.04	99.4	
+ 0.09	39.99	1:1999	8.03	94.9	
+ 0.01	40.00	1:9400	8.72	79.2	
+ 0.01	40.01	1:45000	9.4	44.3	
+ 0.03	40.04	1:178000	10.0	16.6	



$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ prima del p. equiv.: **soluzione tampone**

al punto equivalente **pH > 7** perché $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

Indicatore fenolftaleina che vira nell'intervallo di pH: 8.3 – 10.0

Titolazione acido debole-base forte

Supponiamo ora di titolare una soluzione circa 0,1 N di CH_3COOH , acido debole monoprotico ($K_a=1,8 \times 10^{-5}$) con una soluzione 0,1 N di NaOH .

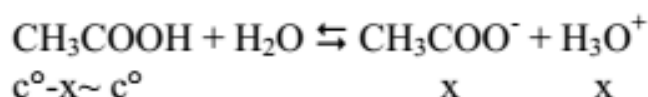
$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,10 \text{ M} = 0,10 \text{ N} = N_A = c^\circ$$

$$c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ M} = 0,1 \text{ N} = N_B$$

Inseriamo nella buretta la soluzione di idrossido di sodio (titolante), poniamo nel becher un volume noto (V_A) di soluzione di acido acetico (titolato) e procediamo con la titolazione.



Prima dell'inizio della titolazione, nel becher è presente una soluzione 0,10 M di CH_3COOH , un acido debole, parzialmente dissociato. Nota la concentrazione della soluzione e la K_a dell'acido, possiamo calcolare il pH iniziale della soluzione



($c^\circ - x \cong c^\circ$ perché $K_a < 10^{-3}$ e $c^\circ > 10^{-3}$)

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{c^\circ}$$

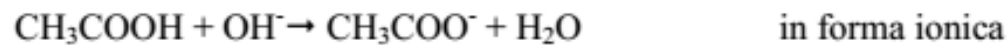
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = \sqrt{K_a \times c^\circ} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,9$$

Osserviamo che il pH iniziale è più alto di quello registrato per la titolazione acido forte-base forte, come era prevedibile essendo l'acido acetico un acido debole.

Iniziando le aggiunte di titolante (NaOH), si osserva un iniziale aumento di pH perché l'acido acetico, a differenza dell'acido cloridrico, non è un acido forte e quindi non agisce da tampone.

Dopo l'aumento iniziale, tuttavia, proseguendo con le aggiunte di NaOH, il pH tende a stabilizzarsi. La reazione che ha luogo nella soluzione è:



Nella fase iniziale della titolazione, il numero di equivalenti di idrossido di sodio aggiunti è inferiore rispetto al numero di equivalenti di acido acetico inizialmente presenti; di conseguenza, solo una parte dell'acido acetico presente verrà convertita in acetato di sodio (CH_3COONa). Si viene quindi a formare una soluzione contenente acido acetico e acetato di sodio, un acido debole ed un suo sale con base forte, ovvero una soluzione tampone; questa è la ragione della stabilizzazione del pH.

Come è noto, il pH di una soluzione tampone può essere calcolato in base all'equazione:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_S}{c_A} \quad \text{dove } \text{pK}_a = -\log K_a$$

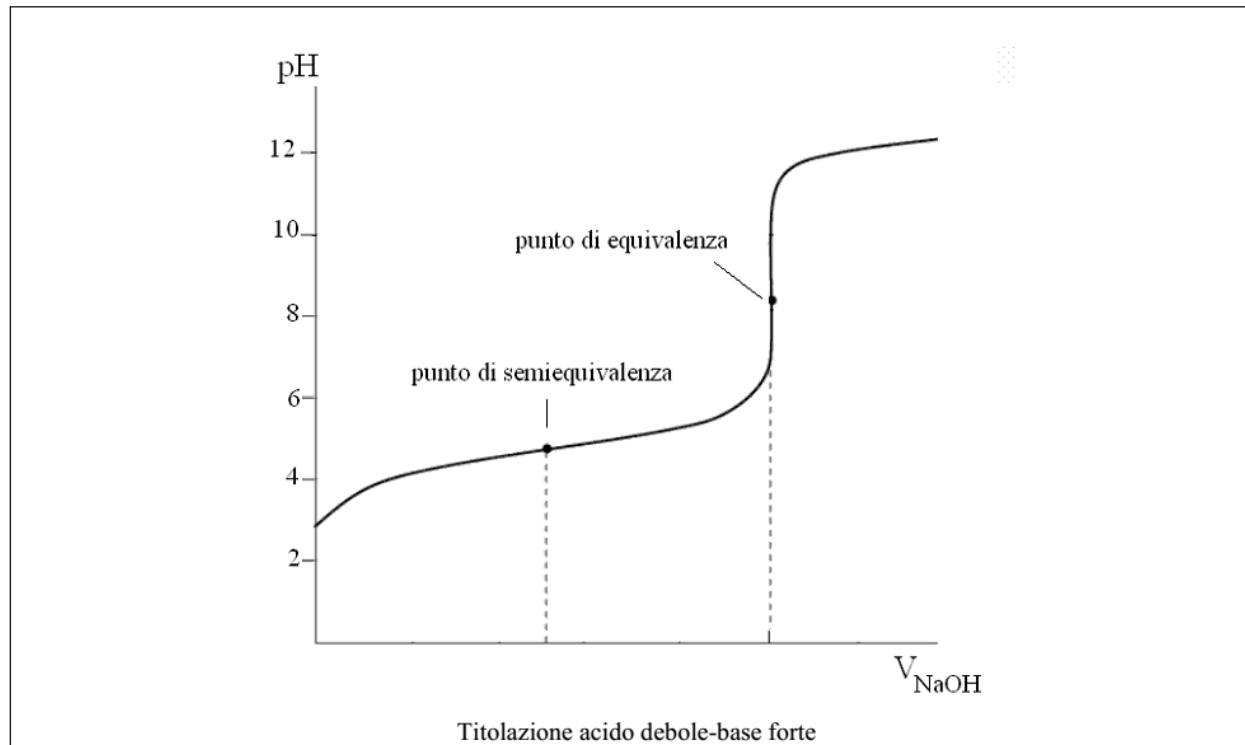
c_S = concentrazione del sale CH_3COONa c_A = concentrazione dell'acido CH_3COOH

Quando $c_S = c_A$ $\text{pH} = \text{pK}_a$

In queste condizioni la soluzione tampone esercita il suo massimo potere tamponante.

Nella nostra titolazione questo si verifica quando è stato aggiunto il 50% del volume di soluzione di titolante (e quindi il 50% del numero di equivalenti) necessario per raggiungere il punto di equivalenza (punto di semiequivalenza). Al punto di semiequivalenza il 50% dell'acido acetico è stato convertito in acetato di sodio, il restante 50% non ha reagito e quindi

$$c_S = c_A \quad \text{pH} = \text{pK}_a = -\log K_a = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,75$$



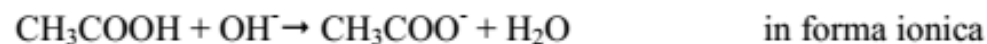
Superato il punto di semiequivalenza, continuando ad aggiungere titolante dalla buretta, la concentrazione dell'acido acetico diminuisce sempre di più mentre la concentrazione dell'acetato di sodio aumenta. In una soluzione tampone, tanto più il rapporto c_S/c_A si distanzia dall'unità ($c_S/c_A \neq 1$), tanto minore risulta il potere tamponante. Avvicinandosi al punto di equivalenza il pH inizia a crescere sempre più rapidamente.

Quale sarà il valore del pH all'equivalenza?

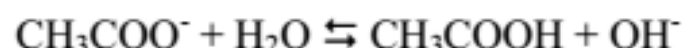
All'equivalenza il numero di equivalenti di acido eguaglia il numero di equivalenti di base:

$$n_{eq_A} = n_{eq_B} \qquad N_A V_A = N_B V_B$$

Questo significa che tutto l'acido acetico è stato convertito in acetato di sodio, secondo la reazione:



La soluzione contiene esclusivamente acetato di sodio, un sale che deriva da un acido debole e da una base forte, e che pertanto in acqua subisce reazione di idrolisi basica. Lo ione acetato (base coniugata dell'acido acetico) tende a riformare il componente debole da cui deriva, secondo la reazione:



la cui costante di equilibrio è data da:

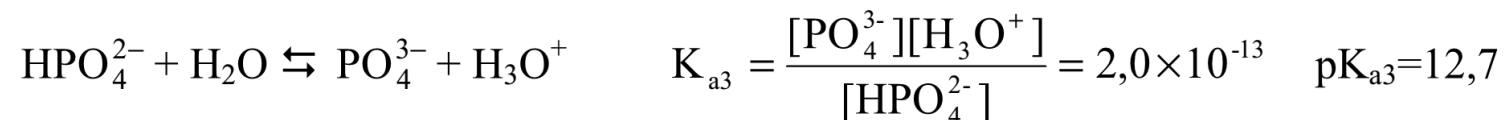
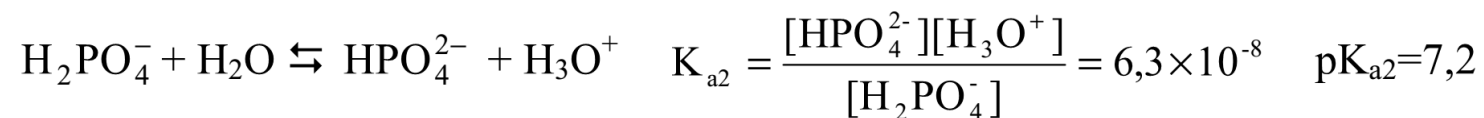
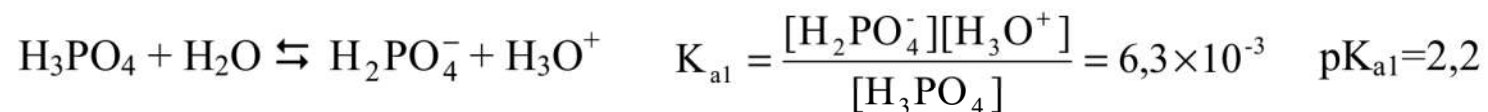
$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^{-10} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

All'equivalenza la soluzione non sarà quindi neutra, come nel caso della titolazione acido forte-base forte, ma debolmente basica.

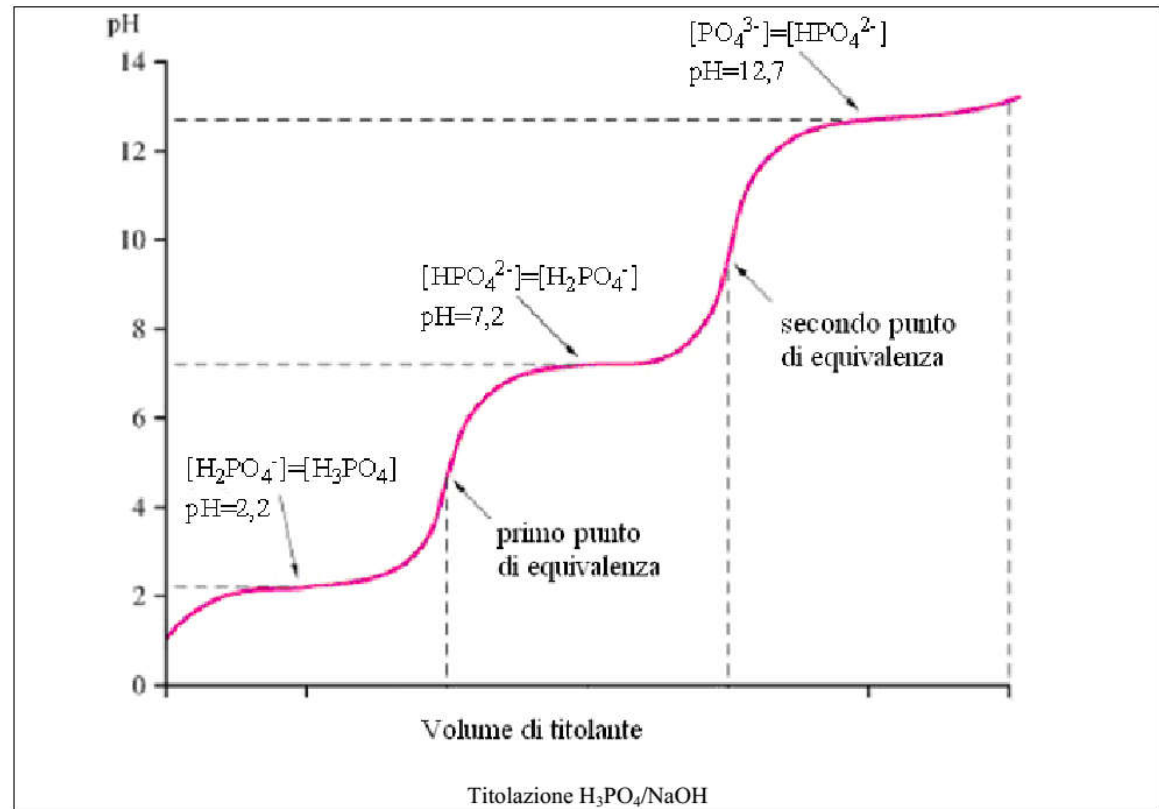
Superato il punto di equivalenza, procedendo con l'aggiunta di idrossido di sodio, il pH tenderà a stabilizzarsi intorno a valori molto basici.

Titolazioni di acidi poliprotici

Immaginiamo di titolare una soluzione di acido ortofosforico (H_3PO_4) con una soluzione idrossido di sodio (titolante). L'acido ortofosforico è un acido debole triprotico; scriviamo le reazioni di dissociazione e le relative costanti:



- 1) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$



Se le costanti di dissociazione di un acido poliprotico sono sufficientemente diverse tra loro, come nel caso dell'acido fosforico, ovvero se si verifica la condizione

$$K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4 \quad K_{a2}/K_{a3} \geq 10^4$$

corrispondente a una differenza minima di $\text{p}K_a$ pari a 4 ($\Delta\text{p}K_a \geq 4$), è possibile titolare in successione i diversi protoni dell'acido l'uno dopo l'altro. Questo significa che la reazione 2 non inizia prima che la reazione 1 sia andata a completezza, e che la reazione 3 non inizia prima che la 2 sia andata a completezza. Nella curva di titolazione saranno quindi evidenti più salti di pH relativi alla titolazione del primo protone, del secondo protone e così via.

Nella fase iniziale, l'aggiunta di idrossido di sodio ad una soluzione di un acido debole ($K_{a1}=6,3 \times 10^{-3}$) provoca un aumento di pH; ben presto però la formazione di ione di idrogeno fosfato in presenza di acido fosforico determina la formazione di una soluzione tampone ($H_3PO_4/H_2PO_4^-$) che tampona in intorno ad un pH pari a:

$$pH = pK_{a1} = 2,2$$

Continuando ad aggiungere idrossido di sodio, si osserva il primo salto di pH relativo alla titolazione del primo protone; all'equivalenza la sola specie presente in soluzione, come mostrato in figura, è lo ione $H_2PO_4^-$.

Se si prosegue con le aggiunte di titolante, si viene ad innescare la reazione 2 che provoca la formazione di una secondo tampone costituito dagli ioni $H_2PO_4^-$ (acido) e HPO_4^{2-} (base coniugata); il pH viene nuovamente a stabilizzarsi, questa volta intorno ad un valore pari a:

$$pH = pK_{a2} = 7,2$$

Proseguendo la titolazione, si osserva quindi un secondo salto di pH relativo alla titolazione del secondo protone; al secondo punto di equivalenza, la sola specie presente in soluzione è lo ione idrogeno fosfato HPO_4^{2-} .

Superato il secondo punto di equivalenza, ulteriori aggiunte di titolante producono la reazione 3; si osserva una nuova stabilizzazione del pH, dovuta alla formazione di un tampone HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} ; il pH si porta intorno ad un valore:

$$pH = pK_{a3} = 12,7$$

Il terzo punto di equivalenza cadrebbe ad un pH troppo basico per poter essere evidenziato.