

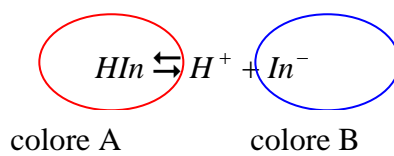
## TITOLAZIONI ACIDO-BASE

### Soluzioni standard

Le soluzioni standard impiegate nelle titolazioni di neutralizzazione sono acidi forti o basi forti poiché queste sostanze reagiscono completamente con l'analita, fornendo in questo modo dei punti finali meglio definiti.

### Indicatori

Gli indicatori acido-base sono in genere composti organici di carattere debolmente acido o debolmente basico, i quali in seguito a protonazione o deprotonazione subiscono modificazioni strutturali che si manifestano con variazione di colore, rilevabile visivamente anche quando vengono usati in concentrazioni estremamente diluite. La variazione di colore non è istantanea e improvvisa, ma avviene in un piccolo intervallo di pH definito INTERVALLO di VIRAGGIO.



Per molte titolazioni acido-base è possibile scegliere un indicatore che mostra una precisa variazione di colore ad un pH vicino al punto di equivalenza.

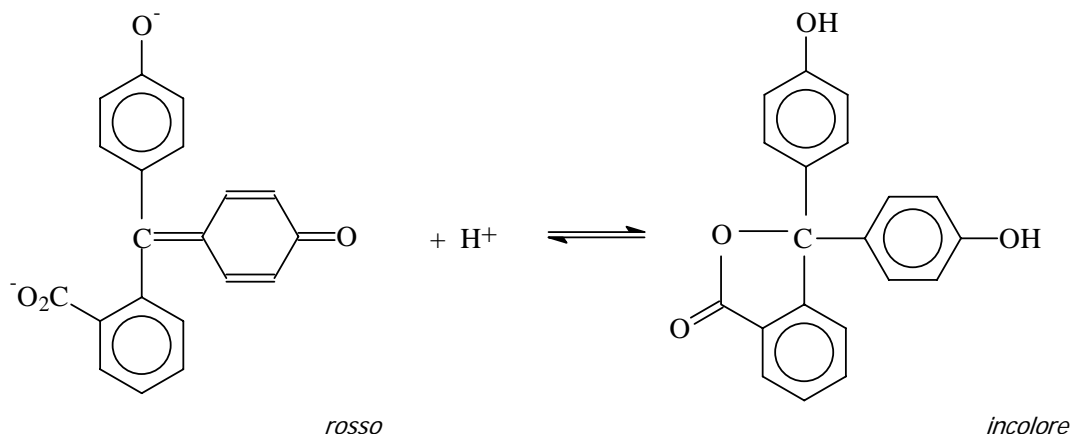
### ✓ Indicatori monocolore

Una sola forma dell'indicatore è colorata (es. fenoftaleina)

L'equilibrio fra la forma acida (HIn) e la forma basica (In) può essere espresso come:



dove le cariche sono omesse per semplicità.



La relativa costante di deprotonazione è:

$$K_{In} = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{In}^-}}{a_{\text{HIn}}} = \frac{[\text{H}][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10^{-9.70}$$

La soluzione appare rosa quando la  $[\text{In}^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .

- o Quale è il pH a cui si vede il viraggio se  $c_{\text{In}^-} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ?

$$[\text{H}^+] = K_{In} \frac{c_{\text{In}^-} - [\text{In}^-]}{[\text{In}^-]} = 10^{-9.70} \frac{2.5 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-6}} = 9.976 \cdot 10^{-10} = 10^{-9.00}$$

**pH=9.00**

- o Quale è, invece, il pH a cui si vede il viraggio se  $c_{\text{In}^-} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ?

$$[\text{H}^+] = K_{In} \frac{c_{\text{In}^-} - [\text{In}^-]}{[\text{In}^-]} = 10^{-9.70} \frac{2.95 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-6}} = 1.178 \cdot 10^{-8} = 10^{-7.93}$$

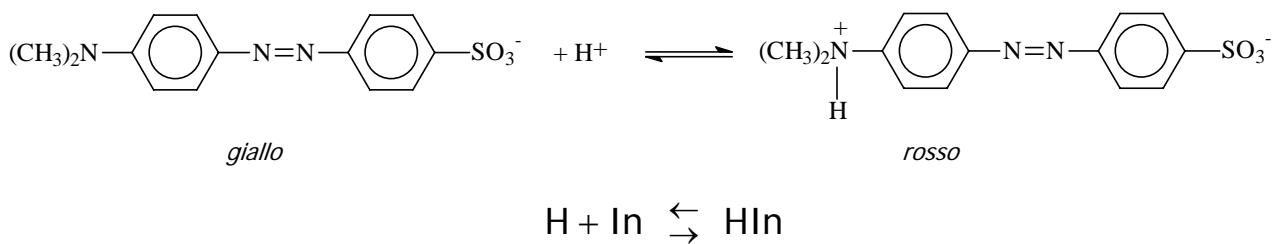
**pH=7.93**



**il pH del viraggio dipende dalla concentrazione dell'indicatore**

## ✓ Indicatori bicolore

Es. metilarancio.



Il colore osservato di un indicatore è determinato dal un dato rapporto  $[\text{HIn}]/[\text{In}]$ , ma l'occhio umano ha una limitata capacità di distinguere entrambi i due colori quando uno è predominante. Nel caso del metilarancio, l'esperienza mostra che la soluzione apparirà del colore "acido", il famoso rosa cipolla, quando  $[\text{HIn}]/[\text{In}] \geq 10$  (cioè quando prevale il colore di HIn).

L'equilibrio fra la forma acida (HIn) e la forma basica (In) corrisponde a:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}]} = \frac{[\text{H}]}{K_{\text{In}}}$$

e in forma logaritmica:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} - \log [\text{HIn}]/[\text{In}]$$

Essendo  $\text{p}K_{\text{In}}=3.39$ ,  $\text{pH} = 3.39 - 1 = 2.39$

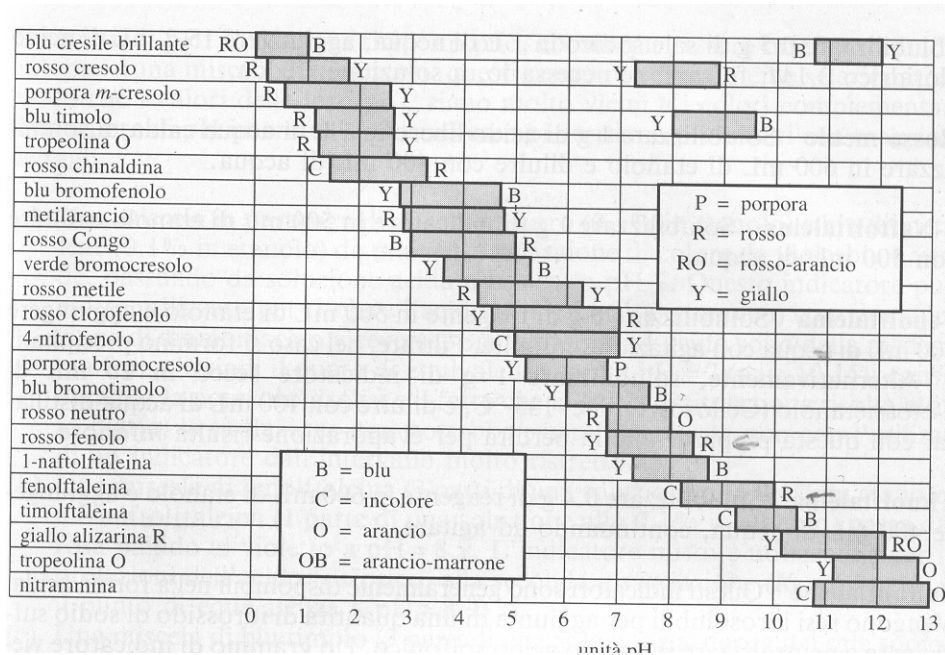
è ovvio che prima si riesce a percepire il viraggio, minore è l'errore che si commette.

 **il pH del viraggio è indipendente dalla concentrazione dell'indicatore**

Lo stesso dicasi in una titolazione da acido a basico, il colore "basico" si apprezzerà quando  $[\text{In}]/[\text{HIn}] \geq 10$ , cioè quando  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + 1$ .

L'intervallo di viraggio è di conseguenza:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1$ .

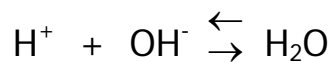
Quando il  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}}$ ,  $[\text{In}] = [\text{HIn}]$ , e l'indicatore avrà un colore dovuto alla miscela delle due forme (mezza tinta dell'indicatore).



Nella tabella (tratta da Vogel Analisi chimica quantitativa. pg 299) vengono riportati gli intervalli di viraggio dei più comuni indicatori acido base.

## Condizioni di titolabilità

### Acido forte base forte

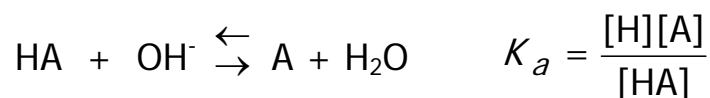


ipotesi:  $[H^+]_{pe} = [X^-]_{pe} \cong 10^{-3} c_0$

$$K_w = [10^{-3} c_0] [10^{-3} c_0] = 10^{-14}$$

*Condizione:*  $c_0 \geq 10^{-4}$

### Acido debole-base forte

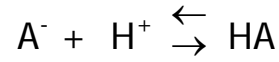


ipotesi:  $[HA]_{pe} = [OH^-]_{pe} \cong 10^{-3} c_0$  e inoltre  $[A^-]_{pe} \cong c_0$

$$K_{eq} = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w}$$

Condizione:  $K_a c_0 \geq 10^{-8}$

Acido forte-base debole

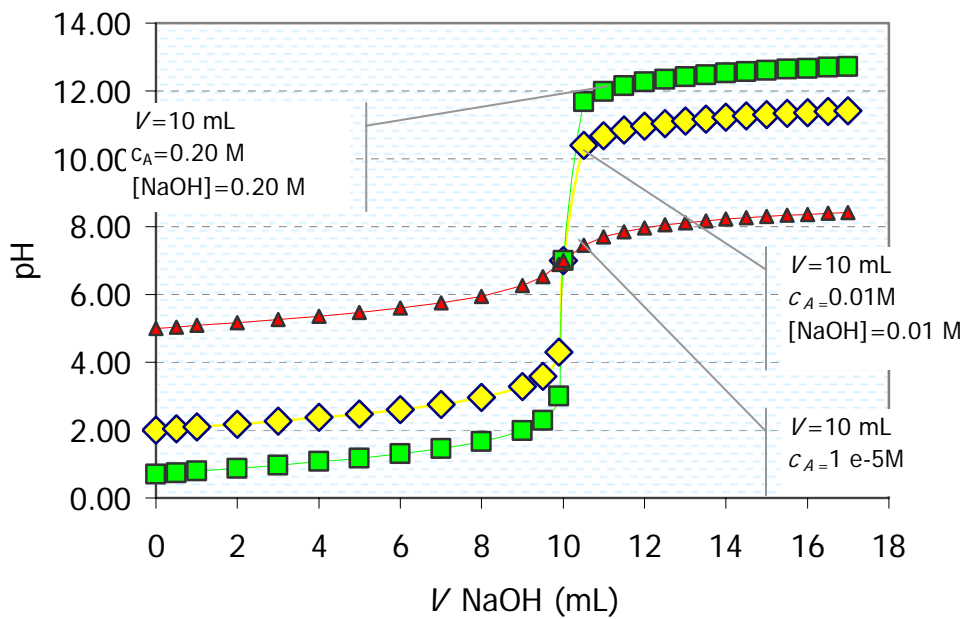


In analogia si può facilmente ricavare che

Condizione:  $K_b c_0 \geq 10^{-8}$

**Forma della curva di titolazione**

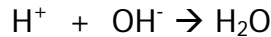
***Caso di un acido forte titolato con base forte***



*grafico 4*

### Caso di un acido forte titolato con base forte

Immaginiamo di aver 50 mL con  $c_A = 0.02 \text{ M}$  e titolarli con NaOH 0.1M; la reazione che avviene è:



la cui costante vale  $1/K_w = 10^{14}$ , tanto che una qualunque quantità di NaOH aggiunta prima dell'equivalenza consumerà una quantità equivalente, stechiometrica, di  $\text{H}^+$ .

Il volume di NaOH necessario per la neutralizzazione è:

$$V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) = M_{\text{acido}} * V_{\text{acido}} / M_{\text{NaOH}} = 0.02\text{M} * 50\text{mL} / 0.1\text{M} = 10 \text{ mL}$$

Quando ho aggiunto 10 mL la titolazione è finita, prima di questo punto in soluzione ho un eccesso di acido, oltre ci sarà un eccesso di base.

La costruzione della curva di titolazione non presenta alcun problema

- **All'inizio:**

prima di iniziare il pH è quello dato ad un acido forte, completamente dissociato:

$$\text{pH} = -\log(0.02) = 1.70$$

- **Prima dell'equivalenza:**

Dopo 5 mL di base aggiunta, le mmoli di acido ancora in eccesso sono:

$$\text{mmol}_{\text{eccesso acido}} = 50 \text{ mL} * 0.02 \text{ M} - 5 \text{ mL} * 0.1 = 0.5 \text{ mmol}$$

$$\text{che sono in } V_{\text{tot}} = V_1 + V_{\text{agg}} = 55 \text{ mL}$$

$$[\text{acido in eccesso}] = 0.5 \text{ mmol} / 55 \text{ mL} = 2.73 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

che essendo forte dà :

$$\text{pH} = 1.56$$

- **All'equivalenza:**

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

$$\text{pH} = 7.00$$

solo in questo caso!!!

- **Dopo l'equivalenza:**

Ad esempio dopo 15 mL di soda aggiunta:

$$\text{mmol}_{\text{eccesso base}} = (15-10) \text{ mL} * 0.1 \text{ M} = 0.5 \text{ mmol}$$

$$\text{che sono in } V_{\text{tot}} = V_1 + V_{\text{agg}} = 65 \text{ mL}$$

$$[\text{eccesso base}] = 0.5 \text{ mmol} / 65 \text{ mL} = 7.69 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

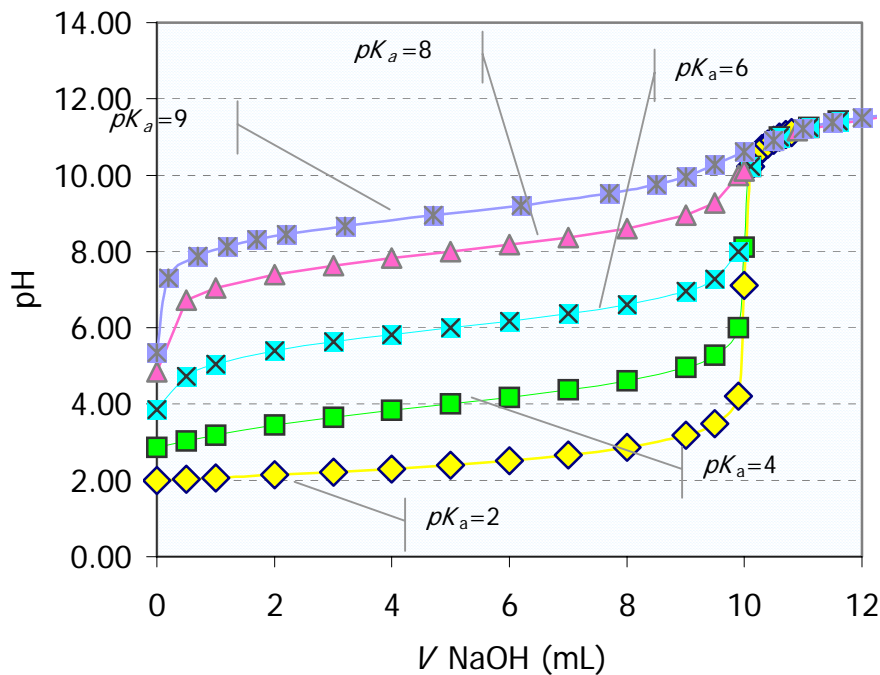
che essendo forte da  $\text{pOH} = 2.11$  e quindi

$$\text{pH} = 11.89$$

vedi grafico 4

- ✓ l'acido forte tampona fino all'80% della titolazione;
- ✓ tra il 98 e il 102% il pH varia di circa 6 unità;
- ✓ va bene un indicatore che viri in questo range;
- ✓ l'effetto della concentrazione dell'acido è sull'entità del salto.

**Caso della titolazione di acido debole con base forte**



**grafico 5**

In figura 9 si mostrano curve di titolazione in funzione della  $pK_a$  dell'acido (a parità di altre condizioni,  $c_{acido}$  e  $c_{base}$ ). Come si costruiscono?

*Titolazione di 50mL di HA 0.02 M ( $K_a = 10^{-5}$ ) con NaOH 0.1 M*

**All'inizio:**

All'inizio, prima dell'aggiunta di base, il pH è determinato dalla soluzione di HA 0.1M, acido debole, non completamente dissociato, secondo l'equilibrio



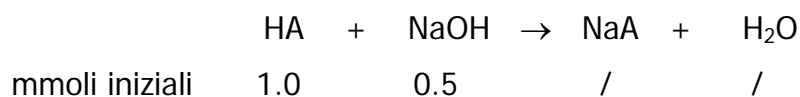
Per valori di  $K_a \geq 10^{-5}$  è possibile considerare tutto l'acido presente in soluzione nella forma HA pertanto risulterà  $C_a \cong [HA] = 0.02M$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = 4.47 \cdot 10^{-4} M \quad \text{pH} = 3.35$$

**Prima dell'equivalenza:**

In soluzione sono presenti l'acido debole, HA e la sua base coniugata,  $A^-$ . La reazione dell'acido con la base forte è quantitativa: si è formata una SOLUZIONE TAMPONE.

In particolare a metà titolazione, cioè dopo l'aggiunta di 5 mL di NaOH 0.1 M:



mmoli finali	1.0-0.5	/	0.5	0.5
--------------	---------	---	-----	-----

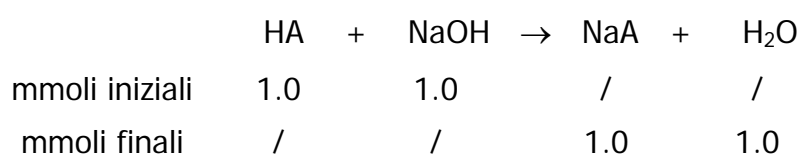
Il pH si può calcolare, per tutti i punti precedenti l'equivalenza, attraverso l'equazione di Henderson-Hasselbach:

In questo caso in particolare, risulterà **pH = pK<sub>a</sub> = 5**

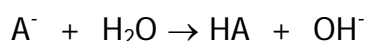
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a} \quad \text{con } C_s = \text{conc. di } A^- \text{ e con } C_a = \text{conc. di HA}$$

○ **All'equivalenza:**

Dopo l'aggiunta di 10 mL di NaOH 0.1 M, siamo al punto di punto di equivalenza.



Alla fine della reazione, tutto HA è stato neutralizzato, la reazione con la base forte è stata quantitativa e ha prodotto una equivalente quantità di NaA. La soluzione contiene soltanto NaA che è il sale costituito dalla base coniugata dell'acido debole. Questo sale in acqua si dissocia completamente negli ioni Na<sup>+</sup> e A<sup>-</sup>; ma la base A<sup>-</sup> dell'acido debole HA è forte, pertanto immediatamente reagisce con l'acqua ripristinando (all'equilibrio) tanto acido HA e liberando ioni OH<sup>-</sup> quanto gli viene imposto dalla IDROLISI BASICA:



La soluzione pertanto sarà basica e la concentrazione di OH<sup>-</sup> si ricava ricordando che la K<sub>b</sub> della base coniugata è data da K<sub>w</sub> / K<sub>a</sub> quindi

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot \frac{0.01}{0.2}} = 7.07 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 8.61$$

○ **Dopo l'equivalenza:**

Dopo l'aggiunta, ad esempio, di 12 mL di NaOH 0.1 M, cioè oltre il punto di equivalenza, a determinare il pH della soluzione è NaOH in eccesso.

Quindi [NaOH]<sub>eccesso</sub> = [OH<sup>-</sup>] = (12-10)mL\*0.1M / (50+12)mL = 3.23 · 10<sup>-3</sup> M

pOH = -log [H<sup>+</sup>] = -log 3.23 · 10<sup>-3</sup> = 2.49;

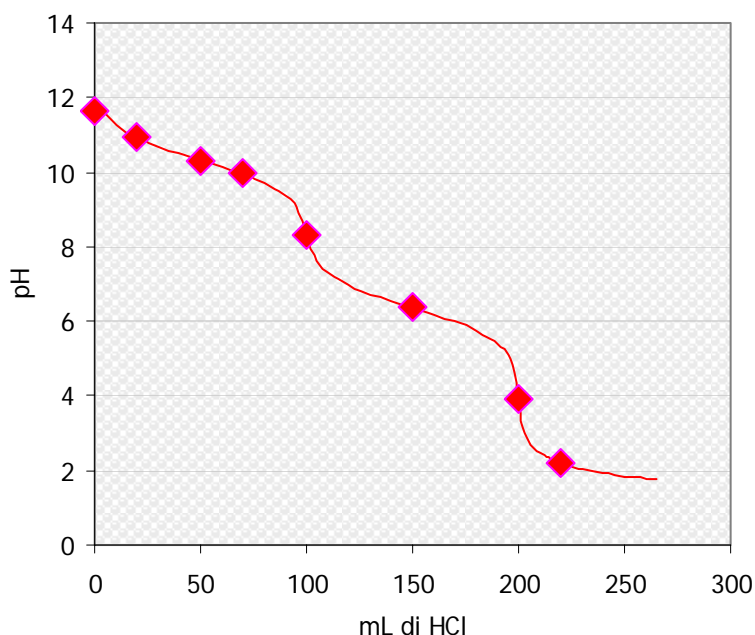
**pH = 14-pOH = 11.51.**



## Esercizi

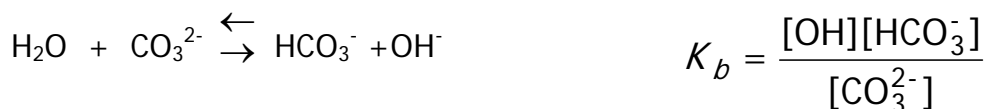
**Problema** Ricostruire di curva di titolazione per  $V=100$  mL di una soluzione  $0.1$  M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con  $\text{HCl}$   $0.1$  N ;  $\text{p}K_{a1}=6.36$ ,  $\text{p}K_{a2}=10.32$

titolazione  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con  $\text{HCl}$



### ○ All'inizio:

All'inizio il pH è determinato dalla soluzione della sola base  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0.1$  M, non completamente dissociata, secondo l'equilibrio



Per valori di  $K_b \geq 10^{-5}$  è possibile considerare tutta la base presente in soluzione nella forma  $\text{CO}_3^{2-}$  pertanto risulterà  $C_b \cong [\text{CO}_3^{2-}] = 0.1\text{M}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} = 4.564 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pH} = 11.66$$

### ○ Prima della prima equivalenza:

In soluzione sono presenti,  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ . La reazione della base con l'acido forte è quantitativa: si è formata una SOLUZIONE TAMPONE. In particolare dopo 20 mL di  $\text{HCl}$   $0.1$  M:

	$\text{Na}_2\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCl}$	$\rightarrow$	$\text{Na HCO}_3$	$+ \text{NaCl}$
mmoli iniziali	10	2		/	/
mmoli finali	8	/		2	2

Il pH si può calcolare, per tutti i punti precedenti l'equivalenza, attraverso l'equazione di Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{c_s}{c_a} \quad \text{con } c_s = \text{conc. di } \text{CO}_3^{2-} \text{ e con } c_a = \text{conc. di } \text{HCO}_3^-$$

ma anche :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{1-f}{f} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{0.8}{0.2}$$

In questo caso in particolare, risulterà

Per 50 mL

Per 70 mL

**pH = 10.92**

**pH = 10.23**

**pH = 9.95**

### ○ Alla prima equivalenza:

Dopo l'aggiunta di 100 mL di HCl 0.1 M, siamo al punto della prima equivalenza.

	$\text{Na}_2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCl} \rightarrow \text{Na HCO}_3 + \text{NaCl}$			
mmoli iniziali	10	10	/	/
mmoli finali	0	/	10	10

Ho solo Na HCO<sub>3</sub> che è un anfotita e, verificate le condizioni per la semplificazione, il pH si ricava da:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad \text{o} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} \quad \text{pH} = 8.34$$

### ○ Dopo la prima equivalenza e prima della seconda:

Dopo l'aggiunta, ad esempio, di 150 mL di HCl 0.1 M, cioè oltre la prima equivalenza, in soluzione sono presenti, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La reazione della base con l'acido forte è quantitativa: si è formata una seconda SOLUZIONE TAMPONE. In particolare:

	$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$			
mmoli iniziali	10	5	/	/
mmoli finali	5	/	5	5

Notare che le mmoli di acido che reagiscono con NaHCO<sub>3</sub> sono (V<sub>tot</sub> - V<sub>e</sub>) \* 0.1M = (150-100) \* 0.1 = 5 mmol. Il pH si può calcolare, per tutti i punti precedenti l'equivalenza, attraverso l'equazione di Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{c_s}{c_a} \quad \text{con } c_s = \text{conc di } \text{HCO}_3^- \text{ e con } c_a = \text{conc di } \text{H}_2\text{CO}_3$$

si può anche calcolare il pH in funzione del grado di avanzamento delle titolazione, f. Si può dimostrare che:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{1-f}{f} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{0.5}{0.5}$$

In questo caso in particolare, risulterà

$$\text{pH} = 6.36$$

**○ Alla seconda equivalenza:**

Dopo l'aggiunta di 100 mL di HCl 0.1 M, siamo al punto della seconda equivalenza.

	$\text{NaHCO}_3^{2-} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$			
mmoli iniziali	10	10	/	/
mmoli finali	0	/	10	10

Ho solo  $\text{H}_2\text{CO}_3$  che è un acido debole, per cui pH della soluzione, verificate le condizioni per la semplificazione

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_A} = \sqrt{10^{-6.36} \cdot \frac{0.1 \cdot 100}{300}} \quad \text{pH} = 3.92$$

**○ Dopo la seconda equivalenza:**

Il pH sarà dato dall'eccesso di acido.

Esempio dopo 230 mL

$$[\text{H}^+] = (230-200) \cdot 0.1 / (230+100) \quad \dots\dots\dots \text{pH} = 2.04$$

**Problema** In  $V_{tot} = 100$  mL d'acqua sono stati introdotti 30.025 mg di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e 36.465 mg di HCl. Calcolare il pH dopo 0, 20, 25, 30, 37.5, 40 mL di NaOH 0.04M.  $\text{p}K_a = 4.76$

$$C_{\text{HCl}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad V_{e1} = 25 \text{ mL} \quad C_{\text{AcOH}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad V_{e2} = 12.5 \text{ mL}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{AcOH}} + \cancel{[\text{H}^+]_w} = [\text{Cl}^-] + [\text{AcO}^-] =$$

**○ All'inizio:**

All'inizio, prima dell'aggiunta di base, il pH è determinato dalla soluzione di HCl

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + \cancel{[\text{H}^+]_{\text{AcOH}}} \quad \text{pH} = 2.00$$

○ **Prima della prima equivalenza:**

In soluzione sono presenti l'acido forte che, fino a quando è in eccesso, determina il pH.

$$[H^+]_{HCl} = (C_{HCl} \cdot V_0 - mL_{NaOH} \cdot [NaOH]) / (V_0 + V_{agg})$$

per cui dopo 20 mL

$$[H^+]_{HCl} = (1 \cdot 10^{-2} \cdot 100 - 20 \cdot 0.04) / 120$$

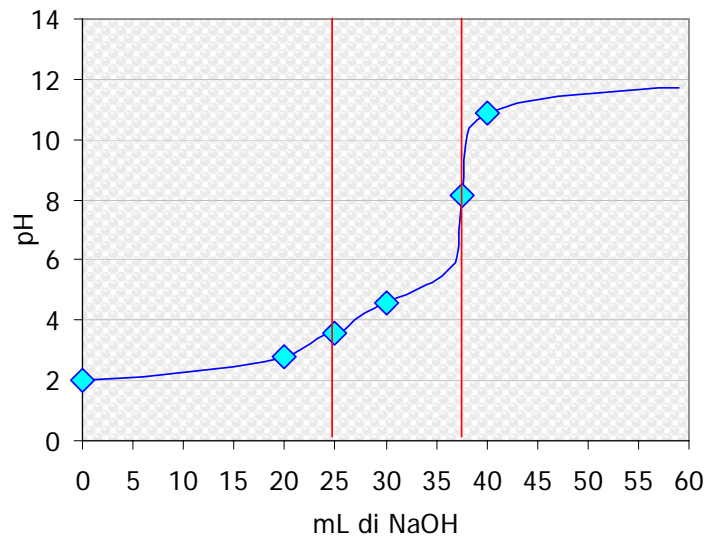
**pH=2.78**

in realtà

$$[H^+] = [H^+]_{HCl} + [AcO^-] = 10^{-2.78} + K_a \cdot C_A / [H^+]$$

$$[H^+]^2 - 10^{-2.78} [H^+] - 10^{-4.76} \cdot 4.16 \cdot 10^{-3} = 0$$

**titolazione HCl e AcOH con NaOH**



○ **Alla prima equivalenza:**

Dopo 25 mL si è in corrispondenza della 1° equivalenza e quindi:

$$[H^+] = \cancel{[H^+]_{HCl}} + [H^+]_{AcOH}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = 4.47 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

**pH=3.35**

○ **Dopo la prima equivalenza e prima della seconda:**

Dopo l'aggiunta di 30 mL di NaOH 0.04 M, si è 5 mL oltre alla prima equivalenza:

	AcOH	NaOH	→	AcONa	+ H <sub>2</sub> O
mmoli iniziali	0.5	0.2		/	/
mmoli finali	0.5-0.2	/		0.2	0.2

Il pH si può calcolare, per tutti i punti precedenti la seconda equivalenza, attraverso l'equazione di Henderson-Hasselbach:

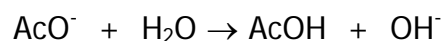
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a} \quad \text{con } c_s = \text{conc. di AcO}^- \text{ e con } c_a = \text{conc. di AcOH}$$

ma anche :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{1-f}{f} = 4.94$$

### ○ Alla seconda equivalenza:

A 37.5 mL totali di NaOH calata si è alla seconda equivalenza. Tutto AcOH è stato neutralizzato. AcO<sup>-</sup> reagisce con l'acqua ripristinando (all'equilibrio) tanto acido AcOH e liberando ioni OH<sup>-</sup> quanto gli viene imposto dalla IDROLISI BASICA:



La soluzione sarà basica e la concentrazione di OH<sup>-</sup> si ricava ricordando che la  $K_b$  della base coniugata è data da  $K_w / K_a$  quindi

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot c_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot \frac{0.01}{0.2}} = 7.07 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH}=8.16$$

### ○ Dopo l'equivalenza:

Dopo l'aggiunta, ad esempio, di 40mL di NaOH 0.04M, cioè oltre il secondo punto di equivalenza, a determinare il pH della soluzione è NaOH in eccesso.

$$\text{Quindi } [\text{NaOH}]_{\text{eccesso}} = [\text{OH}^-] = (40-37.5)\text{mL} \cdot 0.04\text{M} / (100+40)\text{mL} = 7.136 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10.85.$$

## *Errore nelle titolazioni acido base.*

### **Problema**

50 mL di HCl 0.1 M titolati con NaOH 0.2M. Se viene detto che il viraggio si vede a pH=4, come calcolo l'errore?

Il volume teorico di viraggio è  $50 \text{ mL} \cdot 0.1 / 0.2 = 25 \text{ mL}$  e il pH teorico è 7.

A pH=4,  $c_A$  non ancora titolato è  $10^{-4} \text{ M}$  che corrisponde a un errore:

$$\varepsilon\% = \frac{(10^{-7} - 10^{-4}) \text{ M} \cdot (50 + 25) \text{ mL}}{0.1 \text{ M} \cdot 50 \text{ mL}} \cdot 100 = -0.15\%$$

### Problema

50 mL di HCl 0.1 M sono titolati con NaOH 0.2 M al viraggio del metilarancio. Qual è l'errore di titolazione se si considera avvenuto il viraggio quando 80% dell'indicatore è in forma basica?

+50(mL) \* 0.1 (M)/0.2 (M)= 25 mL di soda necessari per neutralizzare l'acido  
 $V_{\text{fin}} = 75 \text{ mL}$

$$[\text{H}]_{\text{vir}} = K_{\text{In}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}]} = 10^{-3.39} \frac{20}{80} = 1.018 \cdot 10^{-4} = 10^{-3.99}$$

il viraggio dovrebbe teoricamente avvenire a pH=7 cioè:

$$\text{mmol H}_{\text{teor}} = 10^{-7} \text{ (M)} \cdot 75 \text{ (mL)} = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ (mmol)}$$

$$\text{mmol H}_{\text{eff}} = 10^{-3.99} \text{ (M)} \cdot 75 \text{ (mL)} = 7.638 \cdot 10^{-3} \text{ (mmol)}$$

$$\varepsilon\% = \frac{(7.5 \cdot 10^{-6} - 7.638 \cdot 10^{-3}) \text{ (mmol)}}{50 \cdot 0.1 \text{ (mmol)}} \cdot 100 = -0.152\%$$