

Titolazioni Acido-Base

Le titolazioni acido-base appartengono alla categoria dei metodi analitici chimici; esse fanno parte, in particolare, dei metodi basati sull'analisi volumetrica.

Lo schema generale di questi metodi si basa sull'aggiunta, in piccole aliquote successive, di un determinato volume di uno standard a concentrazione (titolo) nota ad un determinato volume di una soluzione a concentrazione sconosciuta, da titolare.

La soluzione standard, il titolante, viene aggiunta finché si verifichi una qualche variazione apprezzabile, tale da indicare che il titolante e la sostanza da titolare hanno reagito in maniera completa.

Il requisito fondamentale di questo tipo di analisi è che titolante e sostanza da titolare reagiscano in maniera stechiometrica e che la reazione vada a completamento.

Le reazioni acido-base in cui sia coinvolta almeno una specie forte e molte reazioni di ossidoriduzione rispondono molto bene a questo requisito.

Nell'analisi volumetrica le concentrazioni delle soluzioni vengono espresse in normalità (N), ovvero come no. di equivalenti per unità di volume, in litri.

La normalità nasce proprio al fine pratico di rendere 1:1 il rapporto stechiometrico con cui titolante e sostanza da titolare reagiscono; in questo modo, due soluzioni con lo stesso titolo reagiscono nel rapporto volumetrico di 1:1.

La titolazione si conclude quando il no. di equivalenti del titolante è uguale al no. di equivalenti della sostanza da titolare: si dice allora che si è raggiunto il **punto di equivalenza**.

Un significato leggermente diverso è quello di **punto finale** di una titolazione, che indica il no. di equivalenti (il volume) di titolante aggiunti fino al momento in cui si ritiene di aver raggiunto il punto di equivalenza.

A causa dell'errore sperimentale e dei limiti dei metodi usati per individuare il punto di equivalenza, il punto finale è in pratica diverso dal punto di equivalenza. I due termini coincidono solo in una titolazione ideale.

Si deve anche tener presente che non necessariamente una titolazione si effettua aggiungendo il titolante alla soluzione da titolare: per motivi di praticità, talvolta si può procedere in modo esattamente opposto.

Per determinare il punto finale di una titolazione acido-base si usano gli indicatori acido-base. In alternativa, si può usare un pHmetro, che consente una stima più accurata del punto di equivalenza.

Indicatori acido-base

Gli indicatori acido-base sono generalmente **coloranti organici** che hanno le proprietà degli acidi deboli.

La loro caratteristica è quella di avere una diversa colorazione nella forma indissociata e in quella dissociata:



colore A

Colore B

Ogni indicatore è caratterizzato da un determinato valore di K_{In} , che, analogamente alla K_a di un acido debole, ha la seguente espressione:

$$K_{In} = \frac{[In^-][H^+]}{[HIn]}$$

L'indicatore deve essere presente nella soluzione da titolare in concentrazione estremamente piccola, altrimenti interferirebbe con l'equilibrio acido-base della titolazione. Con la propria dissociazione esso non dà pertanto alcun contributo alla $[H^+]$ presente in soluzione. Al contrario, il suo equilibrio di dissociazione è condizionato proprio dalla variazione della $[H^+]$ che si verifica nel corso della titolazione, secondo la relazione:

$$\frac{[H^+]}{K_{In}} = \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

In ambiente acido, o meglio se il pH è minore di pK_{In} , prevarrà la forma indissociata dell'indicatore e quindi il colore A; viceversa, se il pH è maggiore di pK_{In} , prevarrà la forma anionica dissociata e quindi il colore B. Quando il **pH è uguale a pK_{In}** , l'indicatore è presente in soluzione per il 50% in forma indissociata e per il 50% in forma anionica:

$$[HIn] = [In^-]$$

In questa situazione si parla di **punto di viraggio** dell'indicatore: il pH di viraggio coincide quindi con la pK_{In} . Al punto di viraggio nessuno dei due colori caratteristici sarà apprezzabile in modo evidente, ma una piccola variazione della $[H^+]$ sposterà l'equilibrio in un senso o nell'altro, rendendo percepibile il colore caratteristico della forma presente in quantità preponderante.

A causa dei limiti di discriminazione dell'occhio umano, variabili peraltro da individuo a individuo, affinché sia possibile apprezzare il cambiamento di colore dell'indicatore, è necessario che il rapporto $[HIn]/[In^-]$ sia > 10 o < 0.1 . In termini di pH, questo corrisponde a limiti esterni a $pK_{In} \pm 1$, e si parla così di intervallo di viraggio. L'intervallo di viraggio è infatti generalmente di due unità di pH.

Questo punto diverrà più chiaro attraverso la descrizione del comportamento dei due indicatori che utilizzeremo durante le esercitazioni di laboratorio: rosso fenolo e fenolftaleina.

Titolazione acido forte - base forte

Il rosso fenolo ha un pH di viraggio fra 6.4 e 8.0: nella forma indissociata è giallo, nella forma dissociata è rosso. La sua pK_{In} è circa 7.5.

Questo indicatore verrà usato nella titolazione di una base forte (NaOH) con un acido forte (HCl).

È importante tener ben presente il "ruolo" delle due specie forti in questa titolazione.

Sebbene l'acido cloridrico non possa essere considerato a rigore uno standard assoluto¹, è possibile preparare soluzioni standard di questo acido, il cui titolo sia noto con discreta accuratezza, direttamente per pesata e successiva diluizione.

¹ Perché uno standard sia considerato assoluto, deve rispondere a determinati requisiti di purezza e di stabilità, non deve essere igroscopico, né assorbire anidride carbonica o ossidarsi all'aria.

La stessa cosa non si può fare con nessuno degli idrossidi usati come basi forti, poiché essi tendono ad assorbire umidità e CO₂ dall'aria, così che il loro peso secco e il grado di purezza risultano alterati. Le soluzioni degli idrossidi dovranno quindi essere prima titolate, per poter essere usate a loro volta come standard.

È proprio questo ciò che faremo nella prima titolazione: l'acido cloridrico sarà il titolante e l'idrossido di sodio la soluzione da titolare.

Nonostante nella titolazione acido forte - base forte l'acido cloridrico sia il titolante, è preferibile partire con una quantità misurata dell'acido e aggiungere ad essa l'opportuno volume della base forte da titolare.

Questo, perché è più facile apprezzare la variazione di colore dell'indicatore dal giallo al rosso, piuttosto che al contrario.

Seguiremo ora, passo dopo passo, quello che accade nella soluzione di acido cloridrico, man mano che si aggiunge NaOH col procedere della titolazione.

Per avere un riscontro quantitativo degli eventi, è necessario assegnare una determinata concentrazione alla soluzione di NaOH: ad esempio 0.1 N. Ovviamente in una vera titolazione, l'analista non conosce questo valore, che rappresenta anzi proprio il parametro da misurare.

Supponiamo di avere all'inizio, in un becher, 20 ml di HCl 0.1 N, cui è stata aggiunta una goccia di una soluzione alcolica di rosso fenolo.

Inizialmente il pH è 1; l'indicatore è presente unicamente nella forma indissociata e la soluzione appare colorata in giallo.

La reazione che avviene in seguito all'aggiunta della base forte è una reazione di **neutralizzazione**: gli equivalenti di NaOH aggiunti reagiscono prontamente con un identico numero di equivalenti di HCl, formando H₂O:



La quantità di acido che resta si può facilmente calcolare dalla differenza tra il no. di equivalenti iniziali e quelli che hanno reagito, corrispondenti agli equivalenti di base aggiunti.

Il pH si calcola dopo aver ricalcolato la concentrazione dell'acido dal rapporto fra il suo no. di equivalenti residui e il volume totale della soluzione (= vol. iniziale + vol. NaOH aggiunto, in litri).

Questo procedimento si può applicare a qualsiasi "stato di avanzamento" della titolazione.

Al punto di equivalenza, quando gli equivalenti della base forte sono uguali agli equivalenti dell'acido forte, gli unici ioni H⁺ presenti in soluzione saranno quelli provenienti dalla ionizzazione dell'acqua (prodotto ionico pK_w) e **il pH sarà 7.**

Faremo un esempio per l'aggiunta di 10 ml di NaOH 0.1 N.

Nei 10 ml vi sono 0.1 eq./L x 0.010 L = 0.001 eq. di OH⁻. Questi reagiscono con altrettanti equivalenti di H⁺, e restano 0.002-0.001 = 0.001 eq. di H⁺.

Essendo il volume totale 20+10= 30 ml, la [H⁺] è 0.001/0.030 = 0.0333 N. Il pH è ancora fortemente acido (ca. 1.48) e l'indicatore non ha variato sensibilmente la propria dissociazione.

Dopo l'aggiunta di ulteriori 9 ml di NaOH, il no. di equivalenti di HCl è ridotto ad 1/20 del valore iniziale; la $[H^+]$ è $0.0001/0.039 = 0.00256$ N, il pH 2.6. L'indicatore è ancora totalmente indissociato.

Aggiungiamo ancora 0.9 ml di NaOH: gli equivalenti residui di H^+ sono 0.00001, la $[H^+] = 0.00025$ N, il pH = 3.6, l'indicatore 100% indissociato.

Aggiungiamo altri 0.09 ml di NaOH (più o meno due gocce!): il volume totale di NaOH aggiunto è 19.99 ml; gli equivalenti di H^+ ancora presenti sono 1×10^{-6} , la $[H^+] = 2.5 \times 10^{-5}$ N, il pH = 4.6, l'indicatore resta per il 100% indissociato. La soluzione è ancora gialla, ma probabilmente almeno le ultime due gocce ci hanno messo un po' in allerta, perché in un primo momento sembravano dover colorare di rosso la soluzione.

A questo punto siamo costretti ad aggiungere almeno un'altra goccia (circa 50 ml) di NaOH.

Qual è l'effetto di questa goccia?

Il volume totale di NaOH aggiunto è 20.04 ml. Gli equivalenti di HCl sono esauriti e resta un eccesso di NaOH pari a $0.1 \times 0.04 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-6}$ eq.

La $[OH^-]$ è $4 \times 10^{-6} / 0.04004 = 9.99 \times 10^{-5}$, il pH = 10.0, l'indicatore si trova al 99.7% nella forma dissociata, la soluzione è diventata rossa! Si è raggiunto il punto finale, ma si è superato il punto di equivalenza di 40 ml. L'errore commesso (si badi bene: questo, e tutto il resto, assumendo che la $[NaOH]$ fosse effettivamente 0.1 N) è dello 0.2% sul volume e lo stesso sul titolo di NaOH.

Nella tabella che segue sono riassunti i momenti salienti della titolazione appena descritta.

A fianco è mostrata la relativa curva di titolazione, nella quale si riporta il pH della soluzione in funzione della quantità (ml) di NaOH aggiunta.

Vol. iniziale 20 ml HCl 0.1 N Indicatore: Rosso fenolo Titolante: NaOH 0.1 N					
NaOH (ml)	Vol. tot. (ml)	[HCl] N	pH	HIn (%)	colore
0	20	0.10	1.0	100	
+ 10	30	0.033	1.5	100	
+ 9	39	0.0256	2.6	100	
+ 0.9	39.9	0.0025	3.6	100	
+ 0.09	39.99	2.5×10^{-5}	4.6	99.8	
+ 0.05	40.04	0	10	0.2	

