

## Titolazione acido debole - base forte

In questo caso, al punto di equivalenza, il pH dovrà risultare alcalino poiché in soluzione avremo il sale di un acido debole che dà idrolisi (basica).

Dato che il grado di idrolisi sarà diverso a seconda della forza dell'acido, l'indicatore deve essere scelto in funzione della  $K_a$  dell'acido debole da titolare. Nel caso dell'acido acetico, il pH al punto di equivalenza potrà aggirarsi intorno a 8.3-8.9, a seconda della concentrazione dell'acido.

La fenolftaleina ha un intervallo di viraggio tra 8.3 e 10 ( $pK_{In} = ca. 9.3$ ) e servirà benissimo al nostro scopo. Questo indicatore è incolore nella forma indissociata e rosso in quella dissociata.

Nel corso della titolazione di un acido debole, man mano che si aggiunge la base forte, si forma il sale dell'acido e quindi in soluzione saranno contemporaneamente presenti l'acido debole e la sua base coniugata: per quasi l'intera titolazione avremo a che fare con una soluzione tampone.

Il calcolo del pH in funzione dello "stato di avanzamento" della titolazione è dunque molto semplice. L'aggiunta di una piccola aliquota di base forte (meno di un ml di NaOH 0.1 N aggiunto a 20 ml di acido acetico 0.1 N) è sufficiente a conferire proprietà tampone alla soluzione. Nonostante il potere tampone vada esaurendosi in prossimità del punto di equivalenza, si può continuare ad usare la formula classica per il pH delle soluzioni tampone anche in questa "regione", senza compiere alcun errore di approssimazione. Al punto di equivalenza ci troveremo invece in presenza del solo sale dell'acido debole, quindi nel caso di una idrolisi basica.

Appena superato il punto di equivalenza, la NaOH aggiunta in eccesso assume pressoché immediatamente il "controllo" esclusivo del pH. Si torna quindi al caso della titolazione di due specie forti.

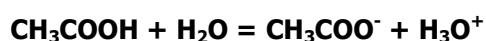
Anche in questo caso seguiremo l'andamento del pH in funzione del volume di NaOH aggiunto. E anche in questa titolazione supponiamo di dover titolare 20 ml di acido acetico (0.1 N) con una soluzione di NaOH 0.1 N.

Si misurano 20 ml di acido acetico, si aggiunge una goccia di una soluzione alcolica di fenolftaleina e si inizia la titolazione.

Dopo l'aggiunta di 1 ml di NaOH, la soluzione acquista, come già segnalato, proprietà tampone. Per effetto della reazione fra l'acido debole e la base forte, si forma una quantità stechiometrica di sale, ovvero della base coniugata dell'acido acetico:



L'equilibrio della coppia acido-base in soluzione è il seguente:



La quantità di base coniugata presente (acetato) è assai superiore a quella che deriva dalla dissociazione dell'acido acetico (che può essere trascurata). In questa situazione, la  $[H_3O^+]$  è data semplicemente dall'equazione:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Che non è altro che la formula da usare per il calcolo del pH di una soluzione tampone.

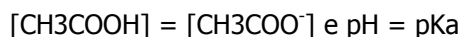
Nel nostro caso,  $[H^+] = Ka \times 0.0019/0.0001 = 3.42 \times 10^{-4}$ , da cui  $pH = 3.47$ .

Si noti che per il calcolo si sono usati gli equivalenti e non le concentrazioni, ignorando pertanto il volume totale.

Prima però è necessario soffermarsi un attimo su un punto caratteristico di queste titolazioni: il cosiddetto **punto di semiequivalenza**.

Quando il no. di equivalenti di base forte aggiunti è pari alla metà del no. di equivalenti iniziali dell'acido debole (10 ml di NaOH nel nostro caso), gli equivalenti di  $CH_3COOH$  rimasti e quelli di  $CH_3COO^-$  formati sono uguali. Tale situazione si indica come punto di semiequivalenza e nel caso delle titolazioni di acidi o basi deboli ha un significato speciale, poiché  $pH = pKa$  (oppure,  $pOH = pKb$ , se si fosse trattato di una base debole).

In sintesi, al punto di semiequivalenza della nostra titolazione:



Ripetiamo il calcolo del pH per alcuni punti dello "stato di avanzamento" della titolazione, e ne riportiamo i risultati in una tabella.

Vol. iniziale 20 ml $CH_3COOH$ 0.1 N					
Indicatore: Fenolftaleina - 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	<b>1:1</b>	<b>4.74</b>	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	<b>8.72</b>	79.2	
+ 0.01	40.01	1:45000	9.4	44.3	
+ 0.03	40.04	1:178000	10.0	16.6	

