

TITOLAZIONE ACIDO-BASE

18.11.19

Si vuol determinare la concentrazione di una **BASE** adoperando un **ACIDO** come titolante standard **o viceversa.**

Al punto equivalente per definizione

$$\text{n}^\circ \text{ eq. acido} = \text{n}^\circ \text{ eq. base}$$

Un acido o una base possono essere elettroliti **forti** o **deboli**

ELETTROLITI FORTI: sostanze che in soluzione acquosa si dissociano completamente in ioni.

Acidi forti: HClO_4 , HBr , HI , HNO_3 , HCl , H_2SO_4

Basi forti: NaOH , KOH , LiOH , RbOH , CsOH ,
 Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2

tutte sostanze pericolose, tossiche e corrosive

Ad es. in soluz. acquosa non esiste la molecola di HCl perché è elett. forte che si dissocia completamente in ioni H^+ e Cl^-



ELETTROLITI DEBOLI: sostanze che in soluzione acquosa si dissociano parzialmente in ioni

Esempi di acidi deboli:

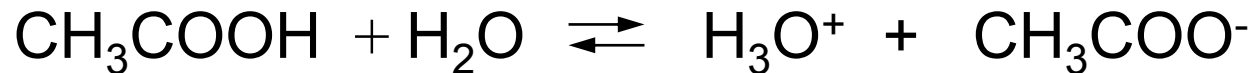
		Ka
piruvico	$\text{C}_2\text{H}_3\text{OCOOH}$	2.8×10^{-3}
formico	HCOOH	1.8×10^{-4}
acetico	CH_3COOH	1.8×10^{-5}
benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6.3×10^{-5}

Esempi di basi deboli:

		Ka
ammoniaca	NH_3	5.7×10^{-10}
metilammina	CH_3NH_2	2.3×10^{-11}
dimetilammina	$(\text{CH}_3\text{C})_2\text{NH}$	1.7×10^{-11}

Es. CH_3COOH è un acido moderatamente debole:

significa che in una sua soluzione ci sono sia ioni CH_3COO^- e H^+ che molecole di CH_3COOH indissociate.



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

Riassunto sul pH

La definizione di pH è $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Il pH è un modo per esprimere la concentrazione degli ioni H_3O^+ con una scala più compatta.

Ad esempio

invece di dire che la variazione di $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10.000$ volte

si dice che la variazione di $\text{pH} = 4$ unità

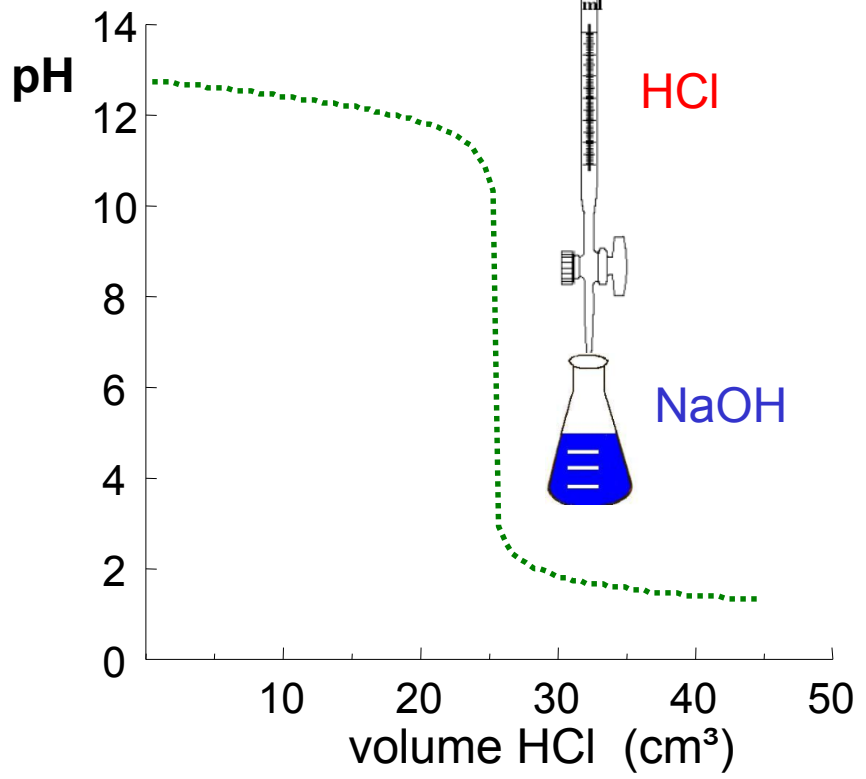
Per capire e visualizzare meglio il concetto di **titolazione acido-base** conviene introdurre le

CURVE DI TITOLAZIONE **ACIDO-BASE**

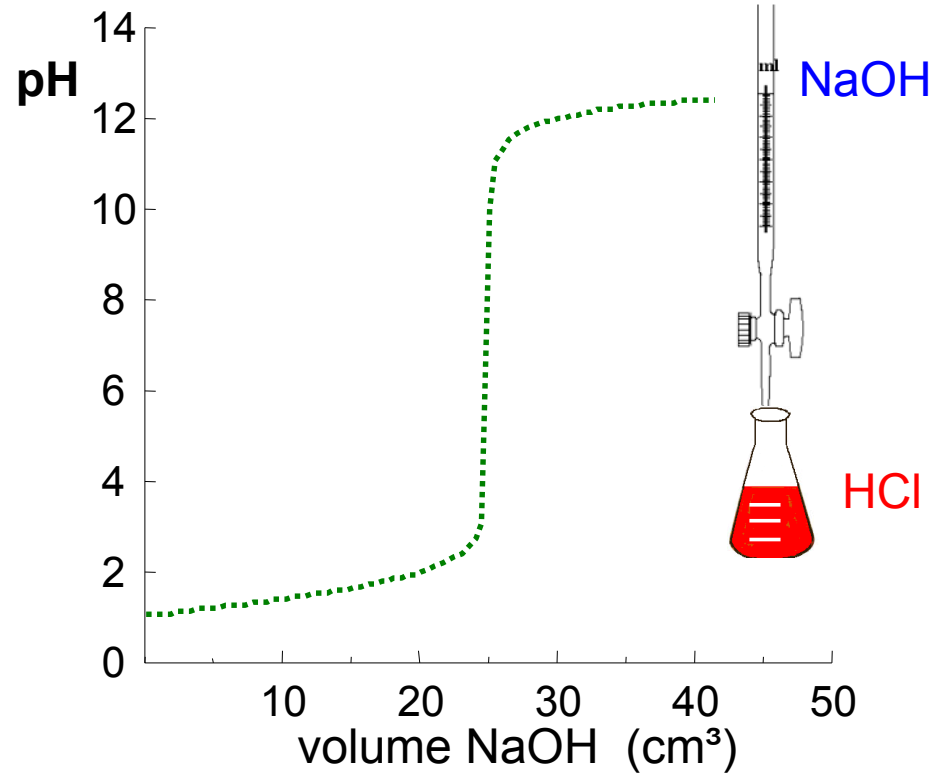
Sono diagrammi cartesiani di pH (asse y) in funzione del volume di titolante aggiunto (asse x)

Seguono alcuni esempi

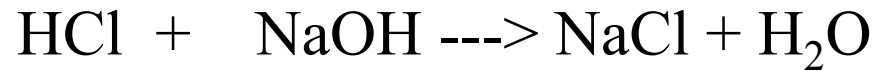
Titolazione di **base forte** con **acido forte**



Titolazione di **acido forte** con **base forte**



Es.: TITOLAZIONE DI **ACIDO forte** CON **BASE forte**



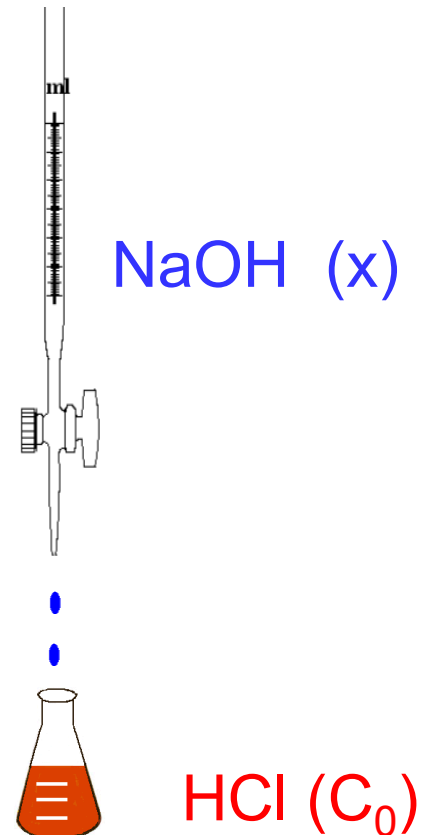
equival.iniz. C_0 0 0 0

aggiunta (in difetto) X

all'equilibrio $C_0 - x$ 0 x x

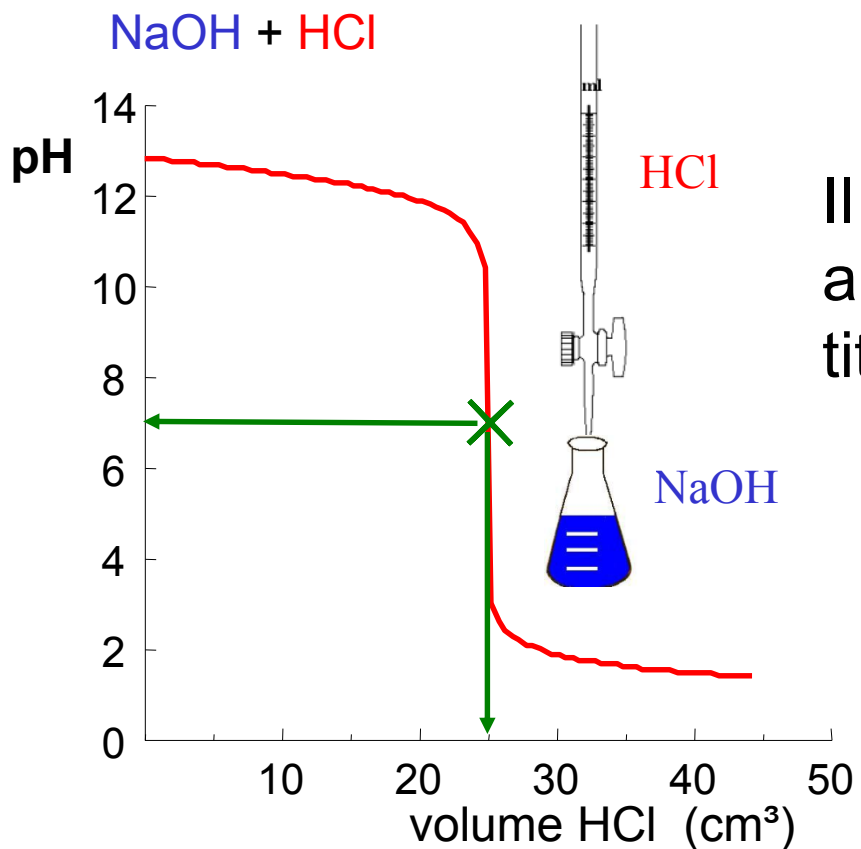
al punto equiv. 0 0 C_0

Si raggiunge il punto equivalente
quando gli **equivalenti aggiunti** $x = C_0$



In prossimità del punto equivalente si osserva una grande variazione di concentrazione della specie che si sta titolando.

Nel caso di titolazioni **acido-base** si osserva una **grande variazione della $[H_3O^+]$ e quindi del pH della soluzione.**

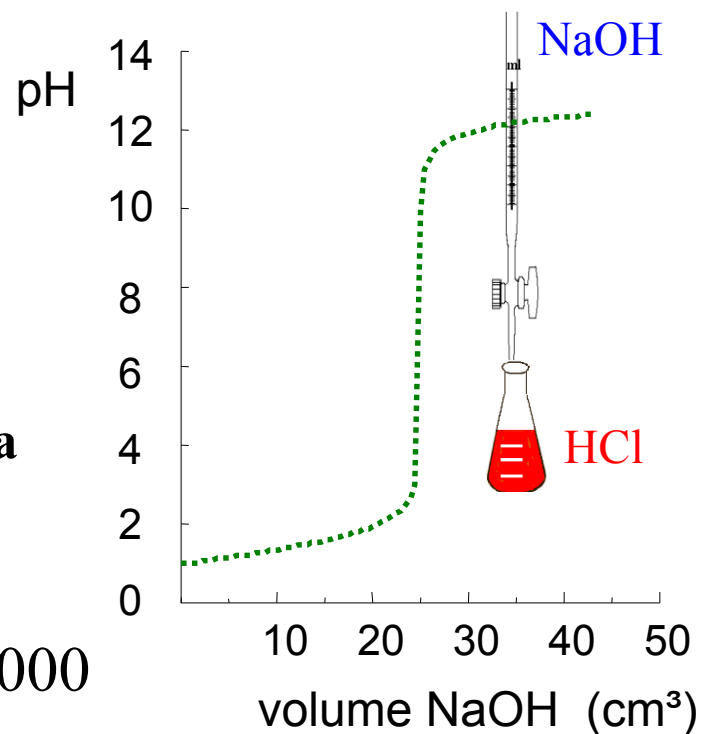


Il punto equivalente corrisponde al flesso della curva di titolazione

In questo esempio i dati in tabella sono relativi alla variazione del pH di una soluzione di 25.00 mL di HCl 0.100 M quando vengono titolati con una soluzione di NaOH 0.100 M. Il punto equivalente è raggiunto quando vengono aggiunti 25.00 mL di soluzione di NaOH.

mL di NaOH	pH
0.000	1.00
24.90	3.70
24.99	4.70
25.00	7.00
25.01	9.30
25.10	10.30
50.00	12.52

per ΔV 0.02 mL
meno di 1 goccia
 ΔpH di 4.60
 $\Delta [\text{H}_3\text{O}^+] = 40000$



Come sfruttare tale proprietà per capire quando si è raggiunto il punto equivalente ?

Per stimare il punto di titolazione, al quale avviene una forte variazione del valore di pH, si possono adoperare

1) gli indicatori acido-base o

2) il pH-metro.

INDICATORI ACIDO-BASE sono acidi o basi deboli organici, di struttura più o meno complessa, che hanno la proprietà di

avere **colori diversi** per la forma **dissociata (in⁻) (basica)** e per quella **indissociata (Hin) (acida)** che sono tra loro all'equilibrio.

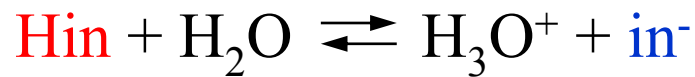
Ne esistono centinaia



Si consideri l'equilibrio di dissociazione di un indicatore che sia un acido debole

rosso in forma indissociata Hin

blu in forma dissociata in-



$$K_{\text{in}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{in}^-]}{[\text{Hin}]}$$

$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{K_{\text{in}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

da che cosa dipende il rapporto $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]}$ cioè il colore della soluzione?

MA ATTENZIONE !!!

Le costanti di equilibrio K sono indipendenti da qualunque parametro sperimentale (come concentrazione, pressione, volume, pH, presenza di catalizzatore,...) !!!

Dipendono solo da 1) la natura del composto; 2) la temperatura.

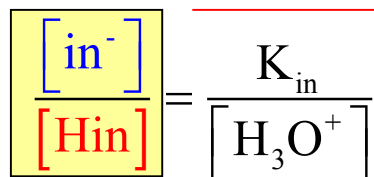
Una volta che si sono prefissati:

1) l'indicatore (quindi fissata la natura del composto)

2) la temperatura a cui si lavora

la K_{in} non varia

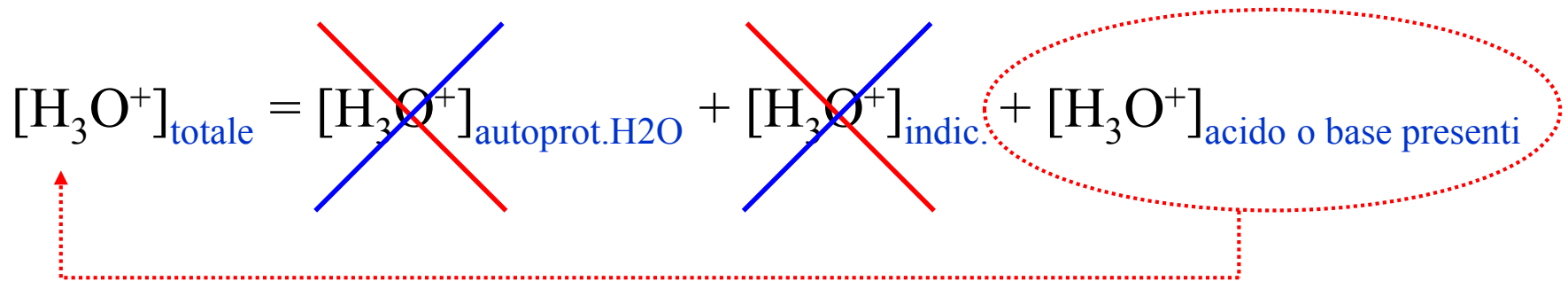
ergo



il rapporto, cioè il colore dipende solo dalla $[H_3O^+]$, cioè dal pH della soluzione.

In una soluzione c'è un unico valore di pH che è dato dalla somma di tanti contributi!!!

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}}$ è data dalla somma di vari contributi



$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{K_{\text{in}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Ad ogni valore di pH in soluzione sono presenti entrambe le specie **Hin** e **in-**

Modificando pH si modifica il rapporto $[\text{in}^-] / [\text{Hin}]$ e quindi il colore della soluzione

LA VARIAZIONE DI COLORE DELL'INDICATORE È DETTA **VIRAGGIO**.

Se in una soluzione sono presenti 2 specie con colori diversi, l'occhio umano riesce a percepire con chiarezza uno solo dei due colori quando una delle due specie è almeno **10** volte più concentrata dell'altra.

Nei casi intermedi, il colore percepito è una mescolanza dei colori delle due specie

A quale pH un indicatore vira?

Dipende sia dalla natura dell'indicatore (cioè dal suo K_{in}) che dal pH della soluzione in cui viene messo !!!

Esempio 1: Scelto un indicatore con $pK_{in} = 4.0 \rightarrow K_{in} = 10^{-4}$
valutare il rapporto $\frac{[in^-]}{[Hin]}$ al variare del pH

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$K_{in} = 10^{-pK_{in}}$$

$$\frac{[in^-]}{[Hin]} = \frac{K_{in}}{[H_3O^+]}$$

pH	$[H_3O^+]$	$[in^-]/ [Hin]$
1	1×10^{-1}	0.001
2	1×10^{-2}	0.01
3	1×10^{-3}	0.1
4	1×10^{-4}	1
5	1×10^{-5}	10
6	1×10^{-6}	100
7	1×10^{-7}	1000
8	1×10^{-8}	10000

Esempio 2: Stesso pH si cambia l'indicatore.

4 becher contengono la stessa soluzione a $\text{pH} = 5.0$. A ciascun becher sono aggiunte alcune gocce di un diverso indicatore. Sapendo che i pK_{in} sono rispettivamente 3.0, 4.0, 5.0 e 7.0, determinare nei vari casi il rapporto $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]}$

$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{K_{\text{in}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

pK_{in}	3.0	4.0	5.0	7.0
$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]}$	100	10	1	0.01

Dagli esempi si evince che l'intervallo di pH al quale avviene il viraggio dipende dalla natura dell'indicatore, cioè dal suo pK_{in} .

Nell'esempio precedente, infatti, a parità di pH:

- nei primi due indicatori prevale la forma dissociata in^-
- nel terzo le due forme hanno la stessa concentrazione
- nel quarto prevale la forma indissociata Hin

Un indicatore assume nettamente il colore

della forma acida se

$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} \leq \frac{1}{10}$$

della forma basica se

$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} \geq \frac{10}{1}$$

$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{K_{\text{in}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

se $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{10}{1}$ la soluzione ha il colore della forma basica dissociata in^- e $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10} K_{\text{in}}$

se $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{1}{10}$ la soluzione ha il colore della forma acida indissociata Hin e $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10 \times K_{\text{in}}$



Ricordando che $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$:

a $\text{pH} = +1 - \log K_{\text{in}}$ la soluzione ha il colore della forma **basica**

a $\text{pH} = -1 - \log K_{\text{in}}$ " " " " **acida**

Il viraggio dell' indicatore avviene pertanto in un intervallo di

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

In termini di pH

il viraggio avviene gradualmente al variare del pH e si completa in circa 2 unità di tale variazione.

L'intervallo al quale avviene il viraggio dipende sia dal pH che dalla natura dell'indicatore cioè del suo $\text{p}K_{\text{in}}$.

L'indicatore deve essere scelto a seconda del valore di pH al quale si osserva il punto equivalente.

Bisogna che la variazione di pH nell'intorno del punto equivalente faccia virare l'indicatore

CONCLUSIONE SUGLI INDICATORI

In vicinanza del punto equivalente si osserva una grande variazione di pH e tale variazione fa virare l'indicatore.

Quando l'indicatore vira vuol dire che la titolazione è avvenuta.

È necessario individuare con la maggior accuratezza e precisione possibili il volume al quale si osserva il viraggio.

**Ogni indicatore vira in un intervallo di circa 2 unità:
dal suo $pK + 1$ al suo $pK - 1$**

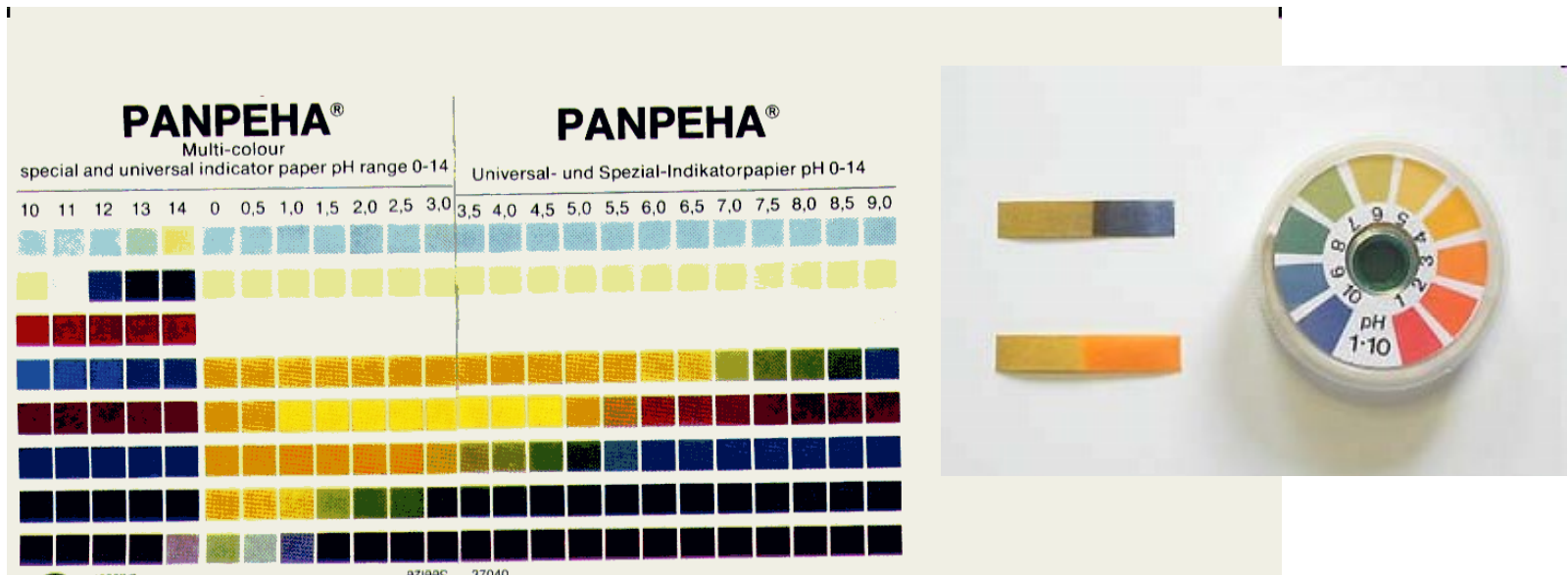
e non ad un pH ben preciso.

TABELLA CON ALCUNI INDICATORI

NOME COMUNE	int. viraggio		colore nella forma	
	pH		acida	basica
Violetto di metile	0.5	1.5	giallo	blu
Metilarancio	3.1	4.4		
Verde di bromocresolo	3.8	5.4		
Rosso di metile	4.2	6.3		
Tornasole	5.0	8.0	rosso	blu
Blu di bromotimolo	6.0	7.6		
Fenolftaleina	8.0	9.6		
Giallo di alizarina	10.1	12.0	incolore	viola

Ci sono leggere discordanze nei valori

* Allo studente determinare i colori incogniti



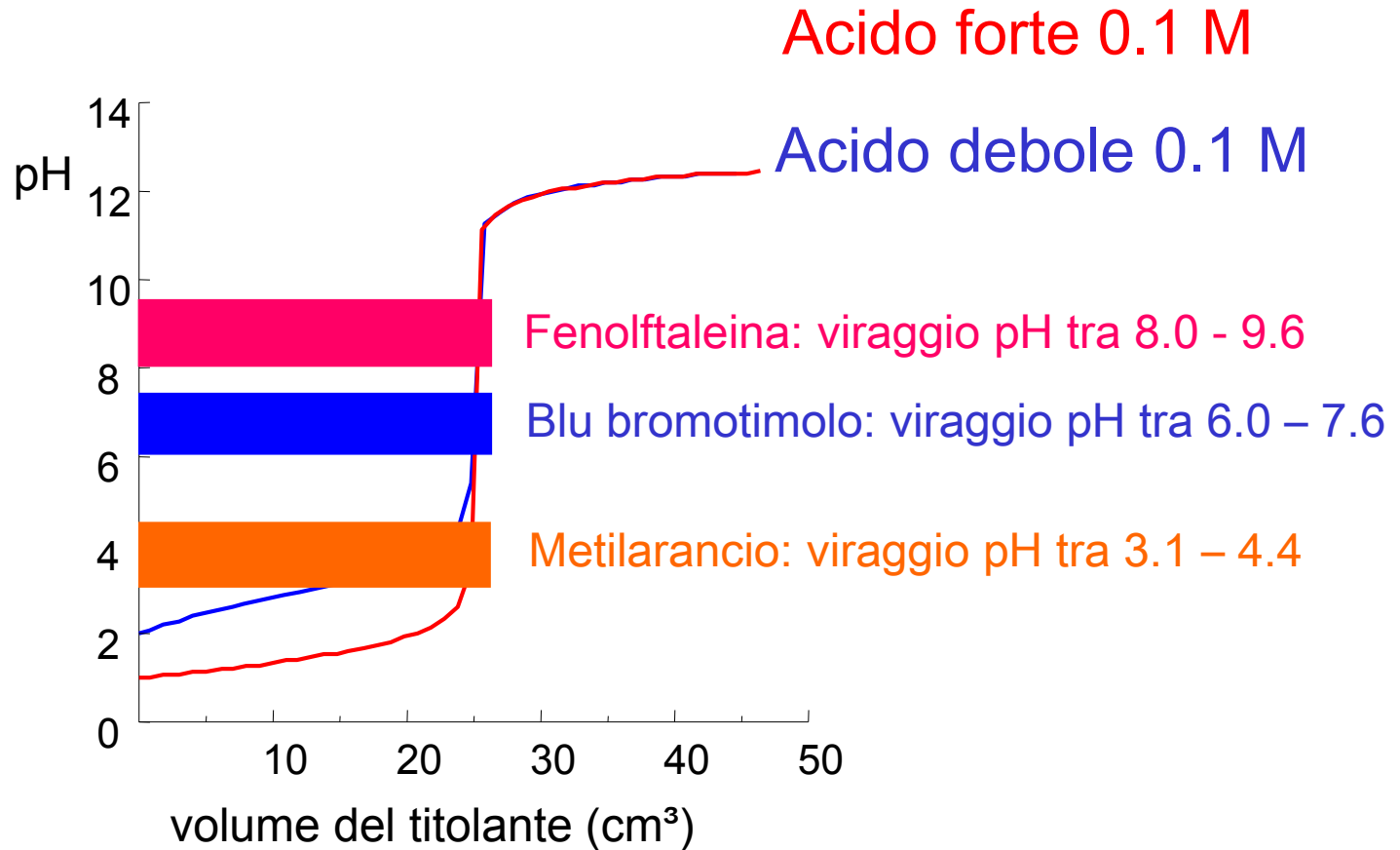
cartine imbevute di indicatore universale

Molto pratico

scarsa sensibilità: 0.5 - 1 unità di pH

Per una titolazione **acido forte - base forte** conc. tra 0.1 o 0.05 M, la variazione di pH nell'intorno del punto di equivalenza è molto grande e si possono usare tutti quegli indicatori con intervallo di viraggio compreso tra 5 e 9.

SCelta DELL'INDICATORE

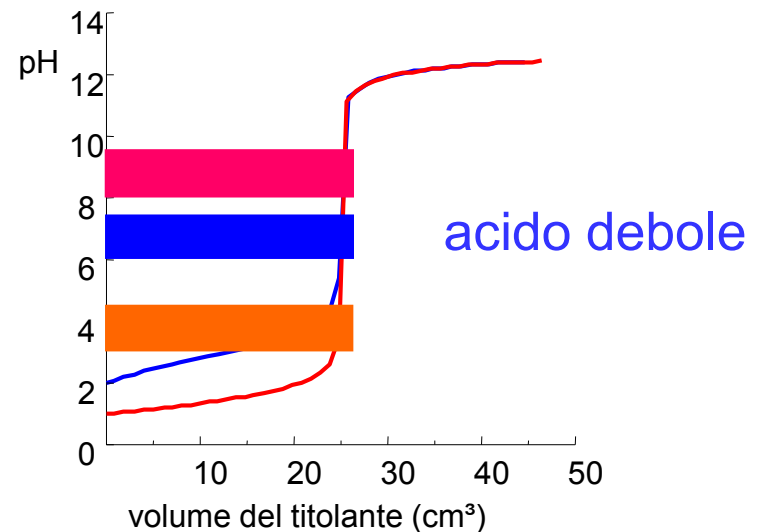


Si puo' scegliere l'indicatore a caso?

**Non si può scegliere l'indicatore a caso,
bisogna che il suo intervallo di viraggio cada
all'interno della variazione di pH in vicinanza del
punto equivalente.**

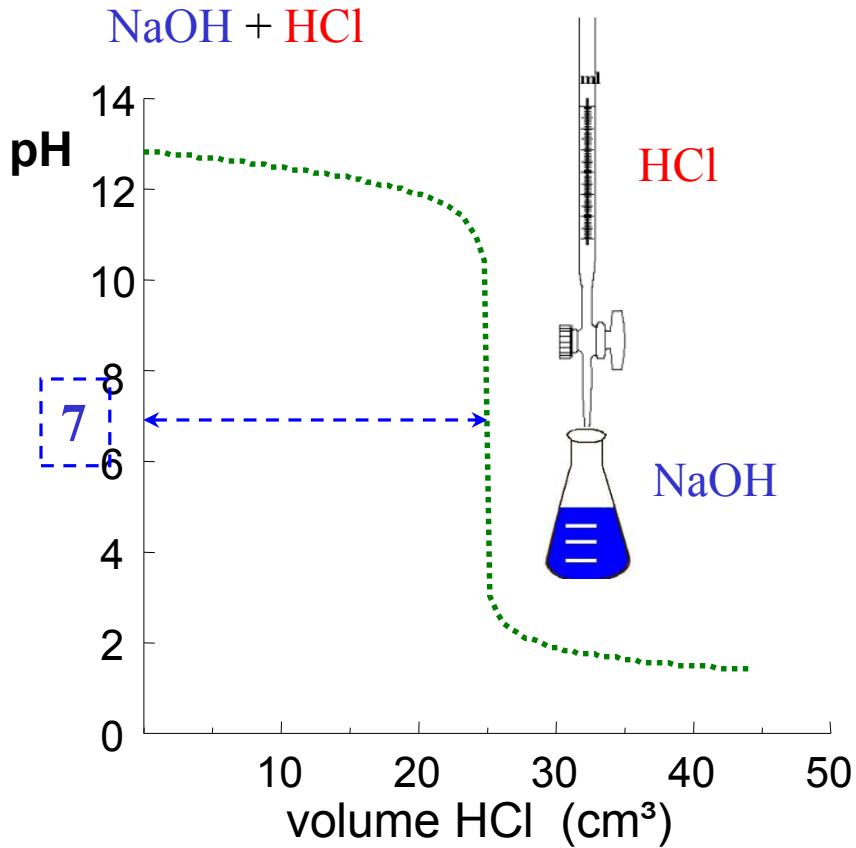
Ad es. dal caso precedente si osserva che non si può scegliere il **metilarancio** per titolare un **acido debole**

Il **metilarancio** vira di colore prima che sia raggiunto il punto equivalente e quindi si commette un errore per difetto

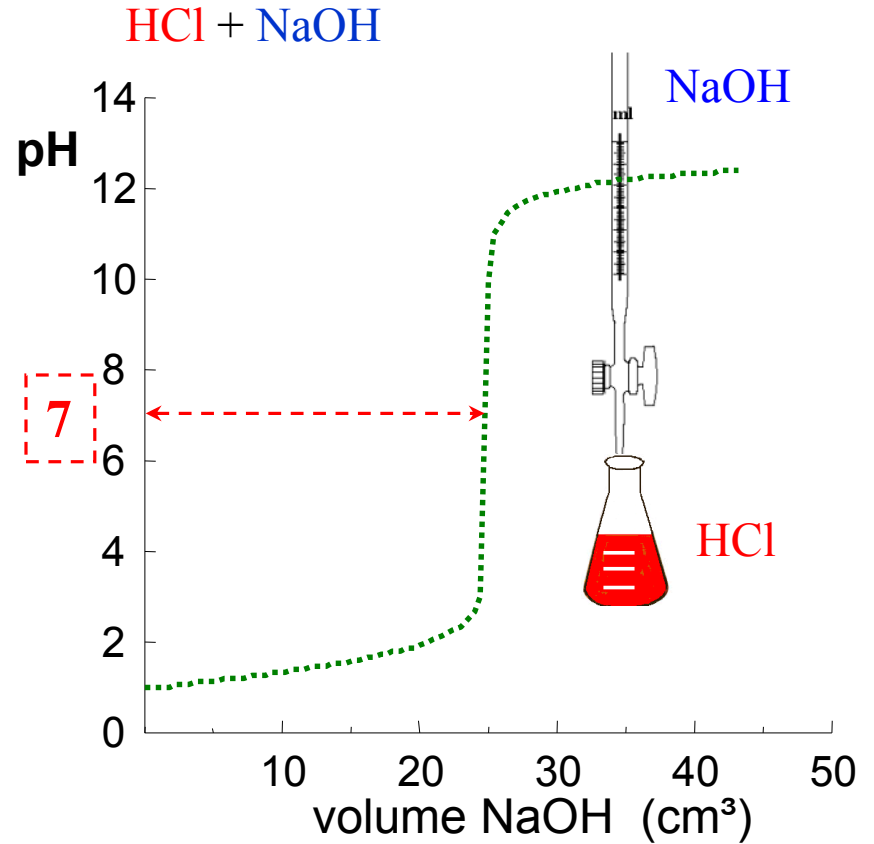


Come varia la forma delle curve di titolazione con la concentrazione e/o con la forza di un acido o di una base?

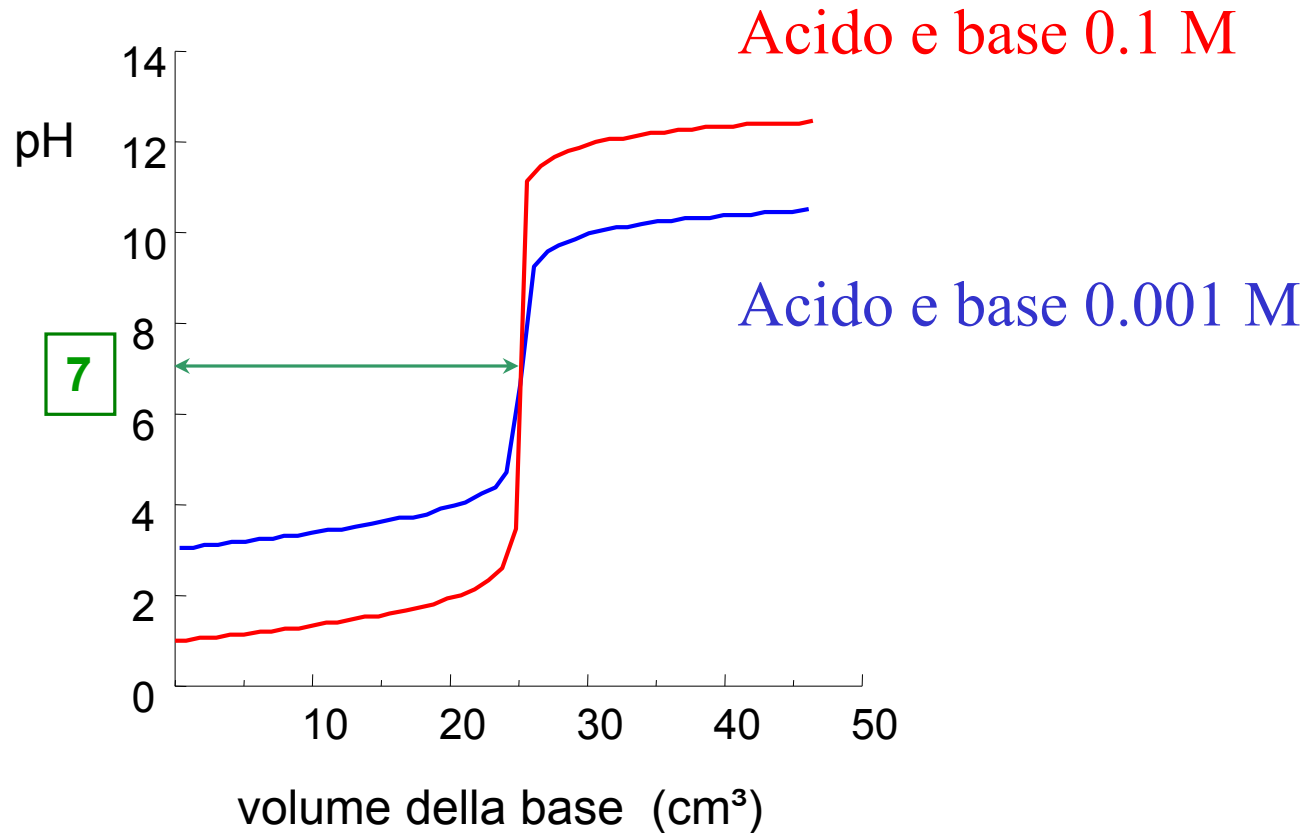
Titolazione di **base forte** con **acido forte**



Titolazione di **acido forte** con **base forte**

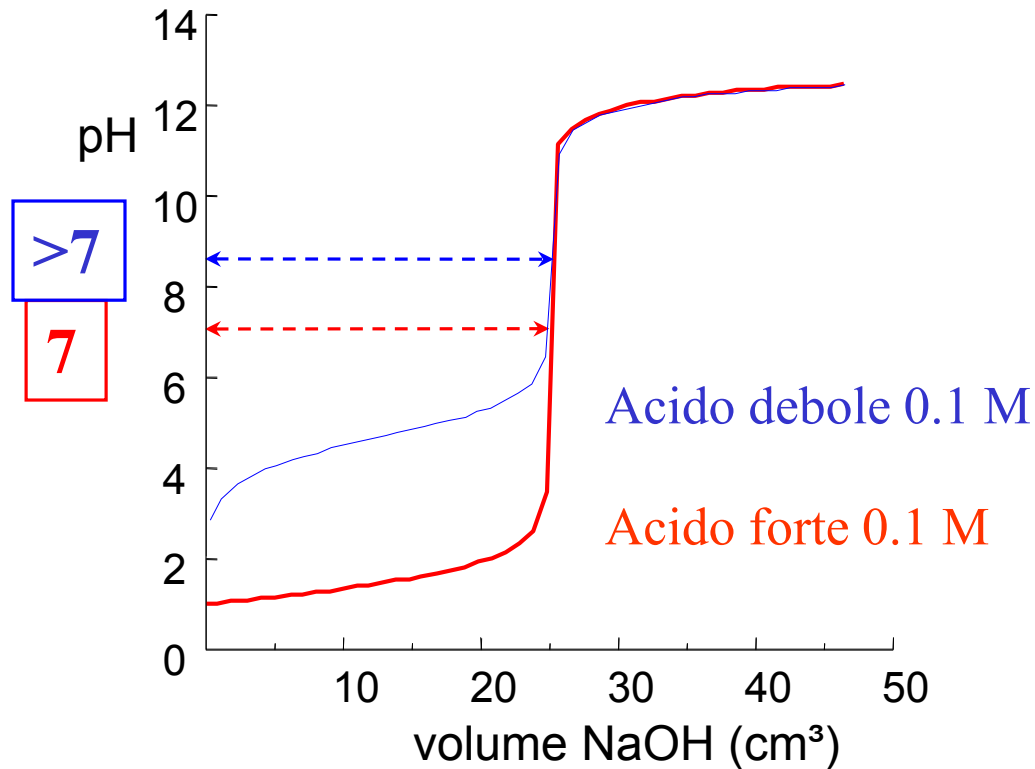


Acido e base **entrambi forti**: effetto della **concentrazione**



Al diminuire della concentrazione diminuisce la variazione di pH in prossimità del punto equivalente che è però sempre a $\text{pH} = 7.00$

Confronto di curve di titolazione di acido **forte** e **debole** entrambi titolati con base forte



Si può sapere se un acido o una base è **forte** o **debole** dalla sola misura del pH?

NO !!!

Infatti una soluzione di un acido debole ma molto concentrato può avere $\text{pH} <$ di quella di un acido forte ma molto diluito.

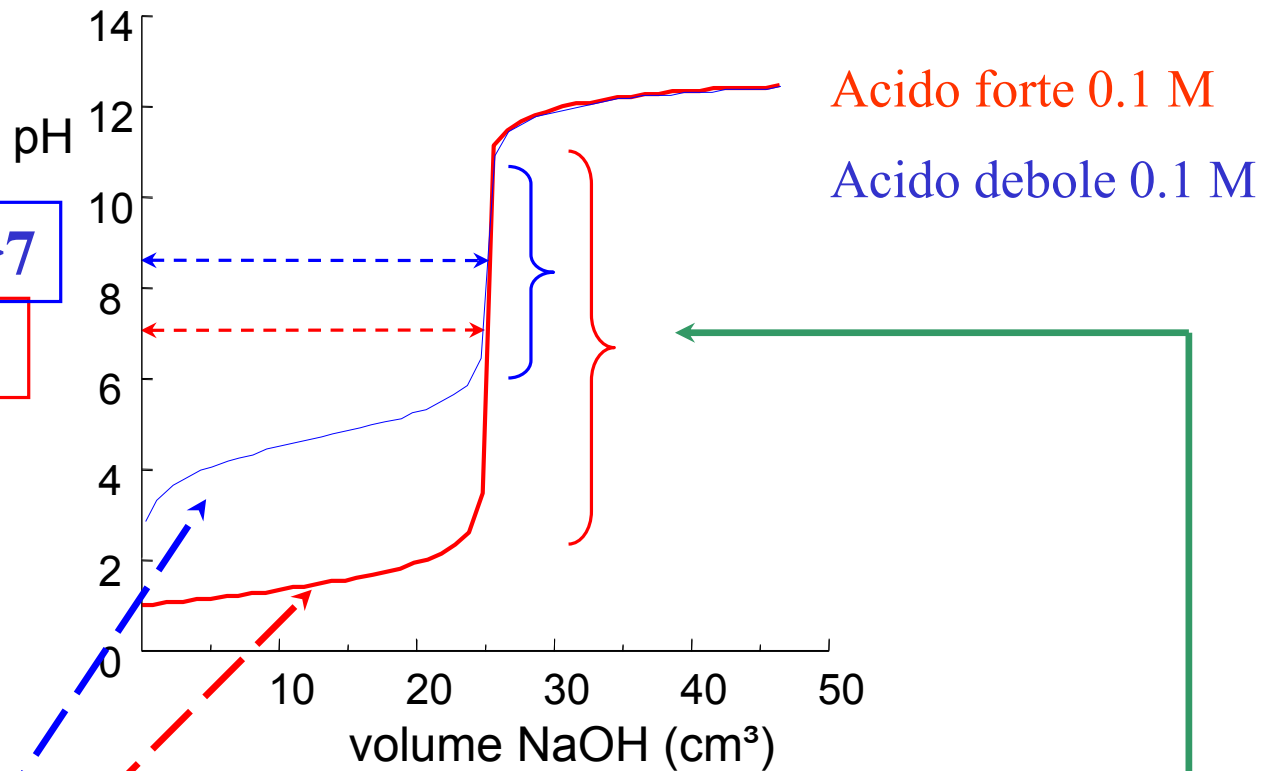
Es. Soluzione CH_3COOH (acido debole) concentraz. 1 M

ha $\text{pH} = 2.4$

Soluzione HCl (acido forte) concentraz. 1.0×10^{-5} M

ha $\text{pH} = 5.0$

Si deve titolare e osservare la forma delle curve di titolazione:

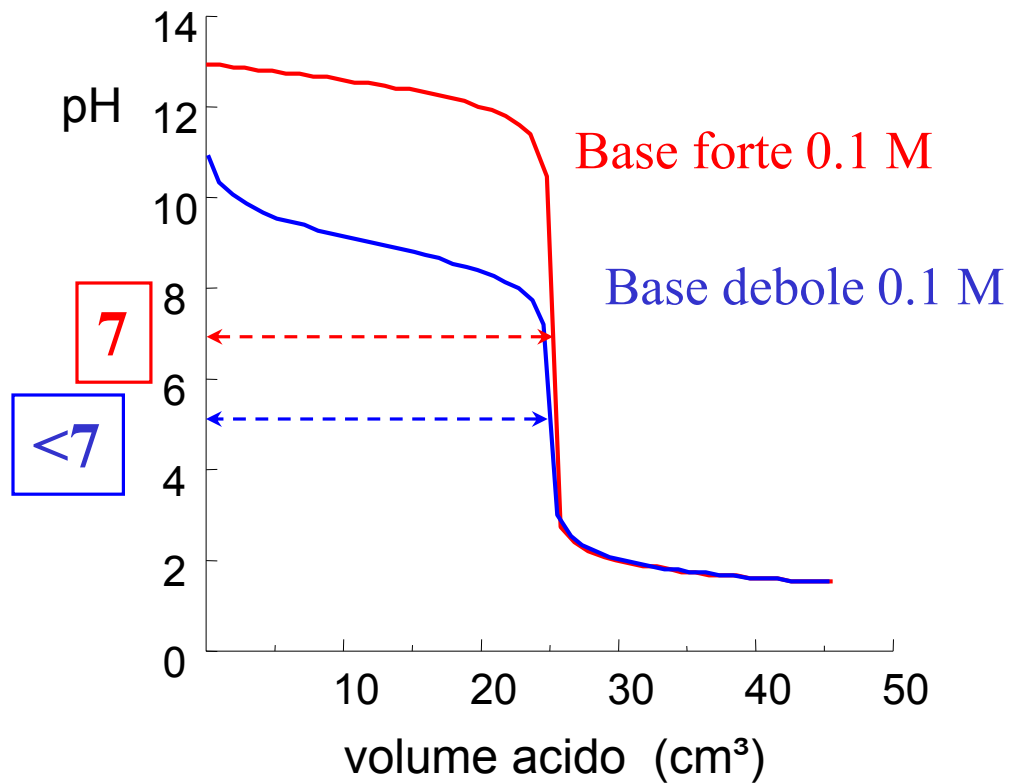


1 – forma iniziale

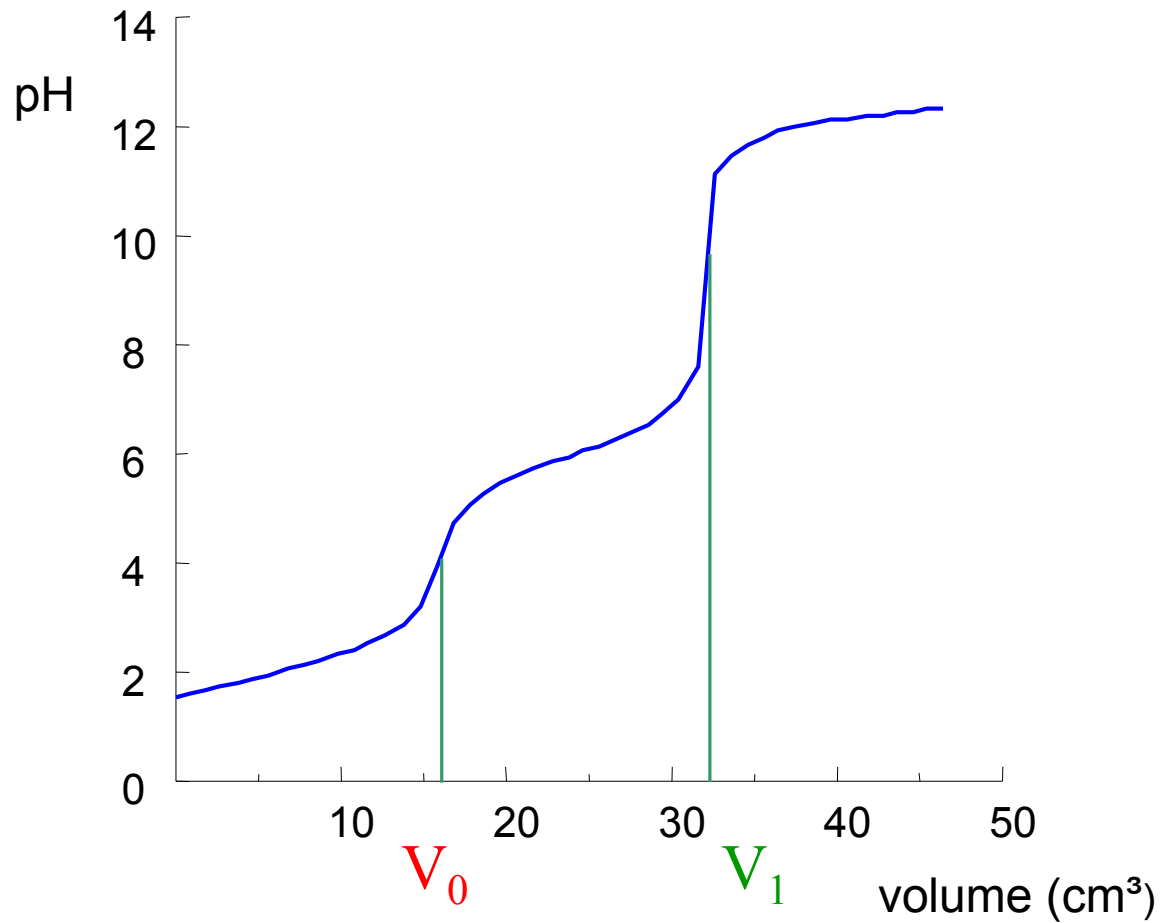
2 – pH di titolazione

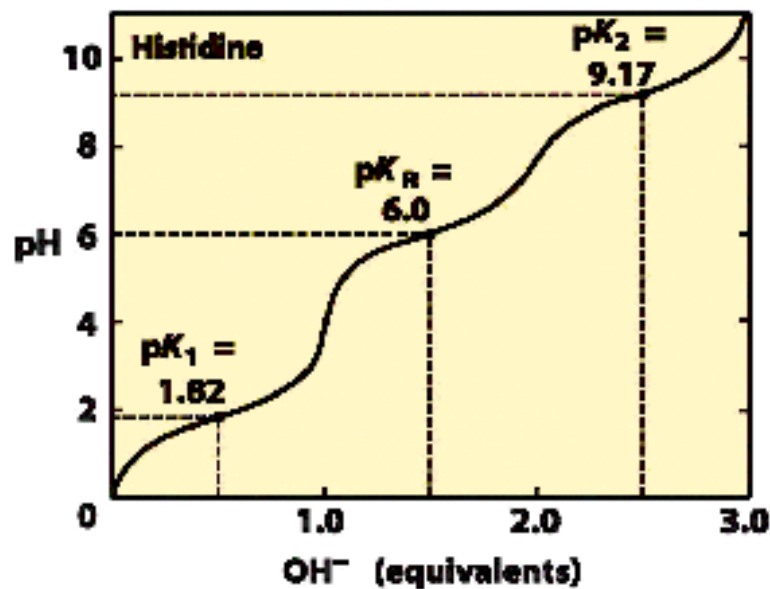
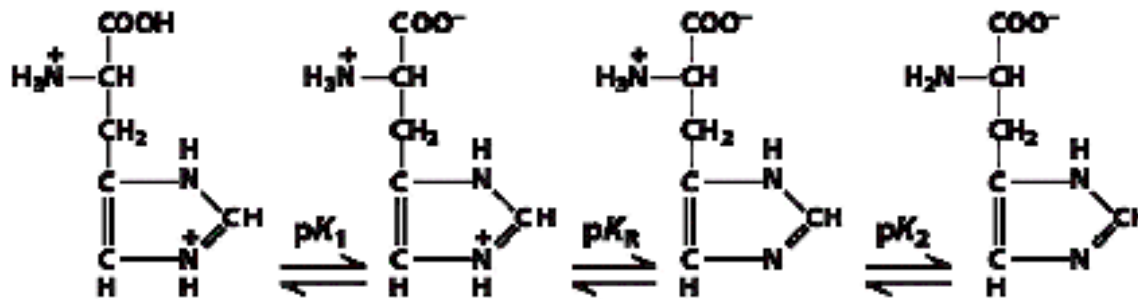
3 – variazione del pH in prossimità del punto di titolazione

Confronto di curve di titolazione di base **forte** e **debole** entrambi titolati con acido forte



Titolazione di acido **biprotico** H_2A con base forte





Curva di titolazione per un amminoacido: istidina

Verrà trattata nei corsi successivi

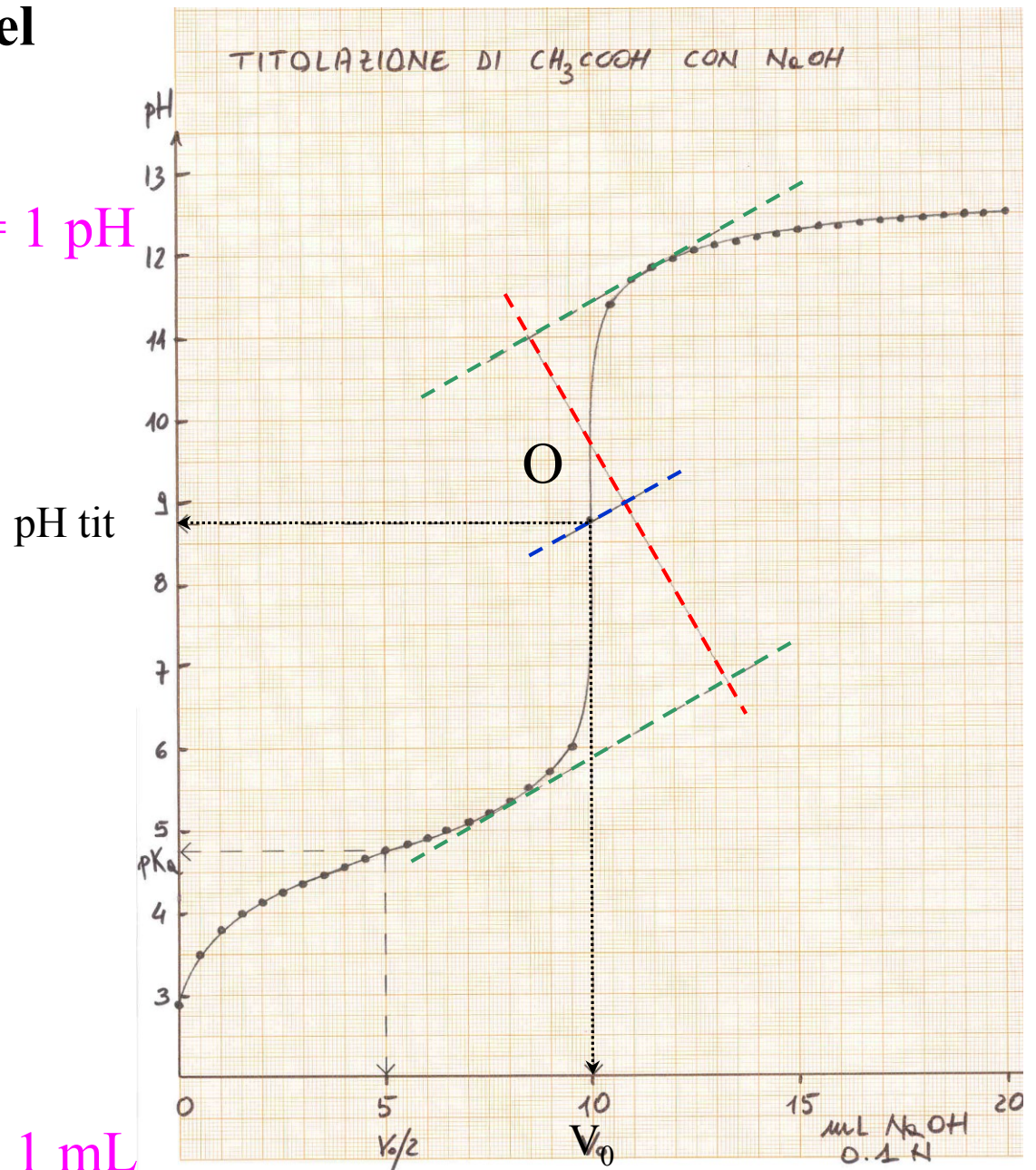
Determinazione grafica del punto finale di titolazione

scale opportune 2 cm = 1 pH

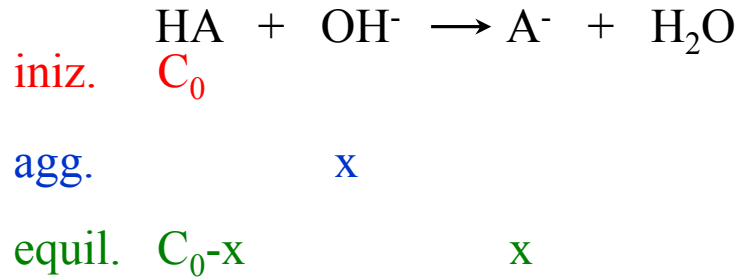
Metodo delle tangenti parallele

Permette la determinazione della concentrazione

1 cm = 1 mL



Calcolo del pKa di un acido debole



$$K = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]}$$

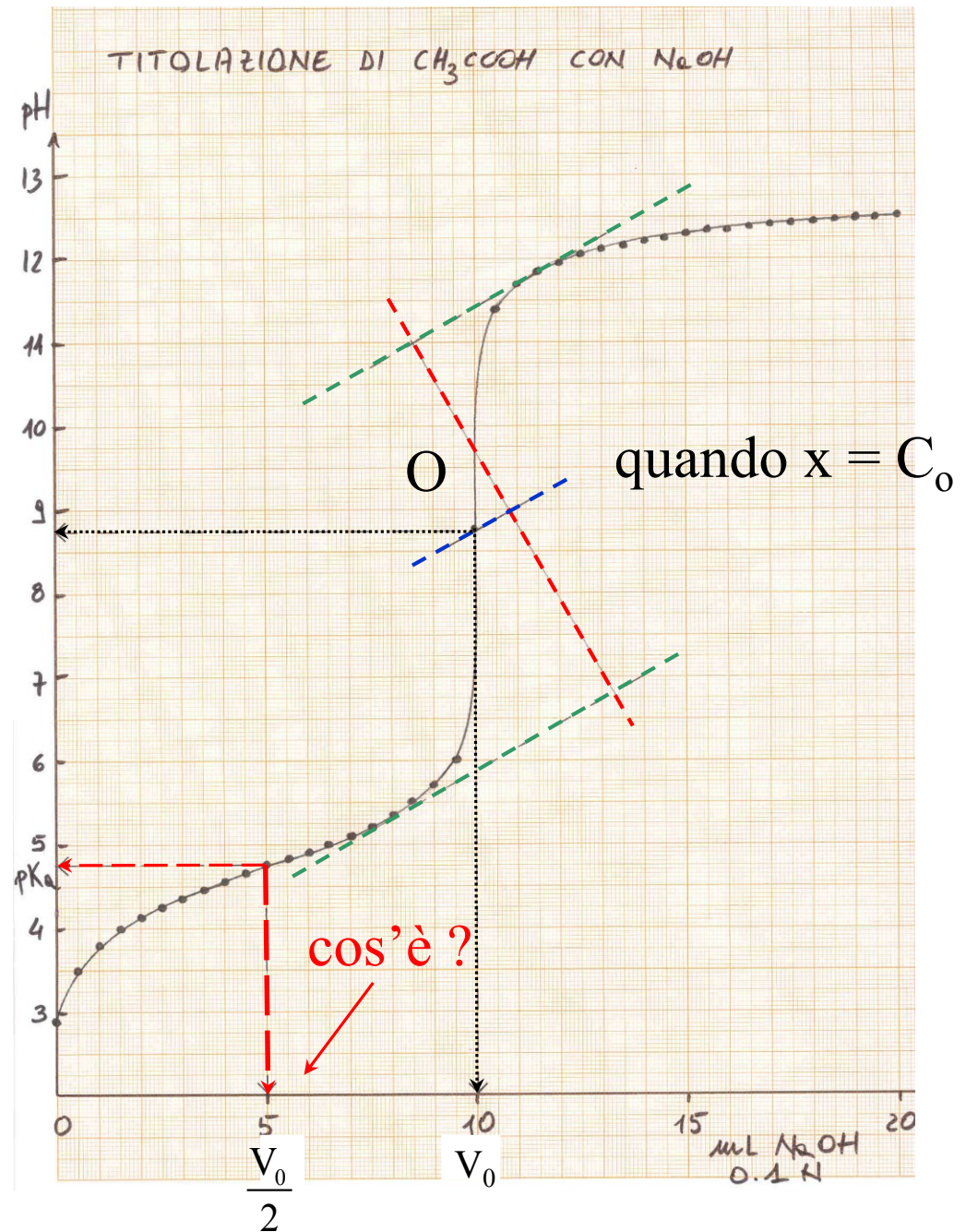
$$-\log [H^+] = -\log K - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

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

se $C_0 - x = x$, ovvero se $x = C_0/2$

$$[HA] = [A^-]$$

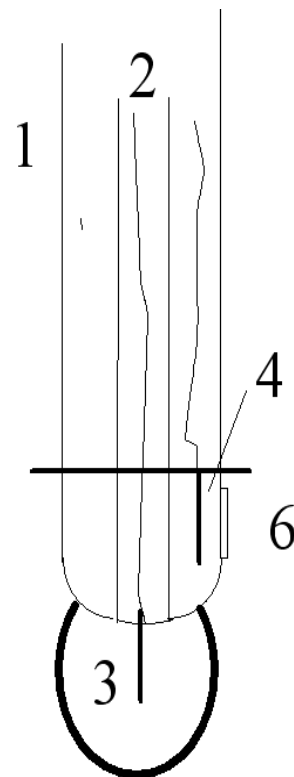
$$pKa = pH$$



Elettrodo a vetro combinato per misure di pH



livello minimo
della soluzione
della quale si
misura il pH



Problema relativo all'esperienza 4

calcolo della purezza di NaOH

NaOH è una sostanza molto igroscopica. Quando si vuole sapere quale % del peso di un campione di NaOH sia rappresentato dalla sostanza pura e quale da H₂O è necessario effettuare la titolazione di una sua soluzione.

Esempio

5 pastiglie di NaOH **bagnato**, che pesano 0.6893 g, vengono poste in un matraccio tarato con $V = 100.0$ mL. Le pastiglie si sciolgono completamente e il matraccio viene riempito d'acqua fino alla tacca di riferimento.

Determinare:

- 1) La M e N della soluzione di NaOH.
 - 2) Quanti g di NaOH puro sono stati messi nel matraccio tarato.
 - 3) La % di acqua presente nel NaOH.
-

E' necessario titolare la soluzione con uno standard primario

Si supponga che 8.3 mL della soluzione appena preparata vengono titolati da 0.2171 g dello standard primario ftalato acido di K.

me ftalato acido di K = 204.233; me NaOH = 40.00

1) Al punto equivalente: $n^\circ \text{ eq A} = n^\circ \text{ eq B}$

g/m

$N_B \times V_B \text{ (L)}$

$$0.2171 / 204.233 = N_B \times 8.3 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$N_B = 1.063 \times 10^{-3} / 8.3 \times 10^{-3} = \mathbf{0.13}$$

M = N

Quindi in 1 L di soluzione sono presenti 0.13 moli di **NaOH puro**, pari a $0.13 \times 40.00 = 5.2 \text{ g}$

Pertanto in 100 mL di soluzione sono presenti 0.52 g di NaOH puro.

Le pastiglie di NaOH umido pesano 0.6893 g:

$\text{H}_2\text{O presente} = 0.6893 - 0.52 = 0.17 \text{ g}$

$\% \text{ H}_2\text{O} = 0.17 / 0.6893 \times 100 = 24 \%$

Esempio

6.9 ml della soluzione di NaOH precedente titolano 10.0 mL di una soluzione di HCl.

Determinare la concentrazione di HCl.

Al punto equivalente: $n^\circ \text{ eq A} = n^\circ \text{ eq B}$

$$N_A \times V_A = N_B \times V_B$$

$$N_A = (N_B \times V_B) / V_A$$

$$N_A = 0.090$$

5.00 g di NaOH (pm = 40.00) con purezza 90.0 w/w sono sciolti in 245 mL di H₂O. Determinare quanti mL di una soluzione 0.500 M di HCl sono necessari per titolare la soluzione di NaOH.

$$\text{NaOH puro} = 5 \cdot 0.90 = 4.50 \text{ g} \quad 4.50/40 = 0.1125 \text{ mol}$$

$$\text{molB} = \text{molA}$$

$$0.1125 = 0.5M \cdot V_A$$

$$V_A = 0.1125/0.5 = 0.225 \text{ L} \quad 225 \text{ mL}$$

Domande comuni sugli indicatori

Cos'è un indicatore acido-base?

acido o base debole che ha **colori diversi** per la forma **dissociata (in⁻) (basica)** e per quella **indissociata (Hin) (acida)** che sono tra loro all'equilibrio.

Un indicatore vale l'altro?

Assolutamente no! L'indicatore va scelto considerando che il suo intervallo di viraggio deve essere compreso nella zona di variazione del pH in prossimità del punto equivalente della specie che si sta titolando.

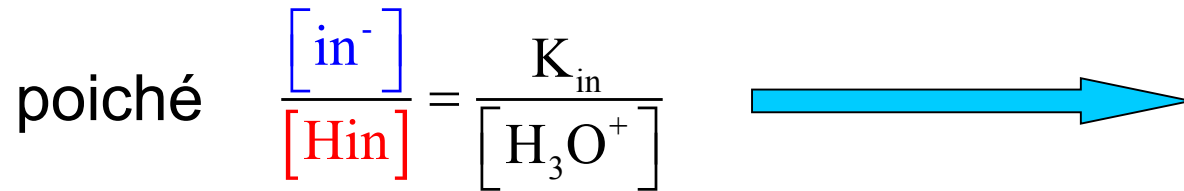
Un indicatore permette di dire se una soluzione è acida o basica?

No! Permette di dire se

$\text{pH} \geq \text{pK}_{\text{ind}} + 1$ o se $\text{pH} < \text{pK}_{\text{ind}} - 1$

Scegliendo una miscela di indicatori (detta indicatore universale, spesso in forma di cartine imbevute) si può determinare il pH con sensibilità di ± 1 unità.

Da cosa dipende in quale forma predominante è presente l'indicatore?

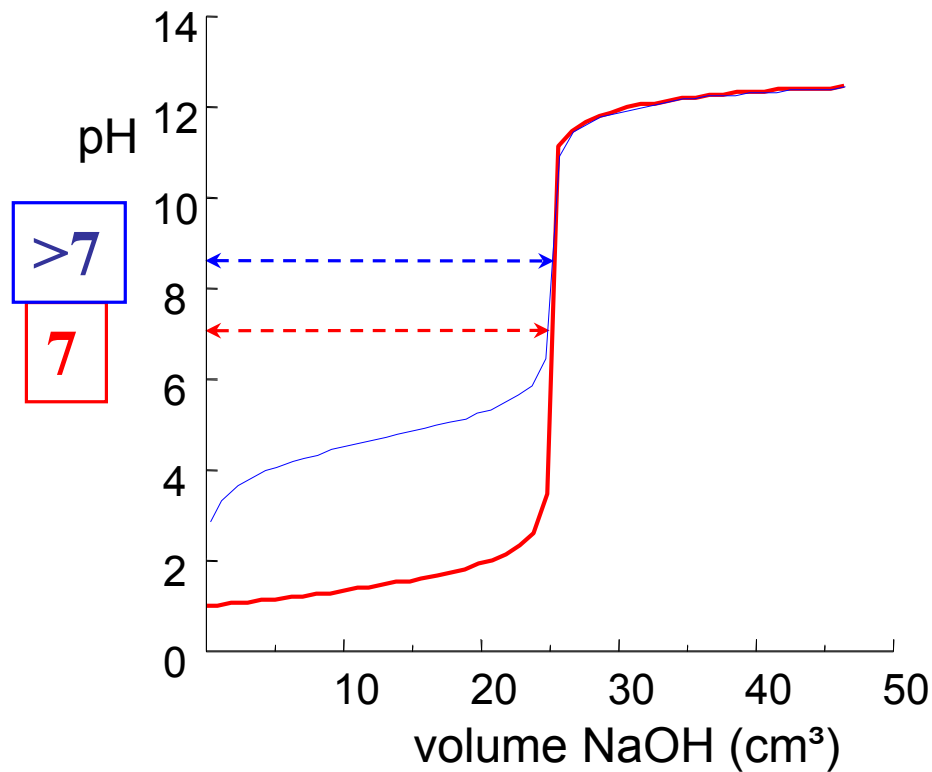


dipende dal K_{in} e dal pH della soluzione

A quale pH avviene la titolazione di

a) un acido debole + base forte

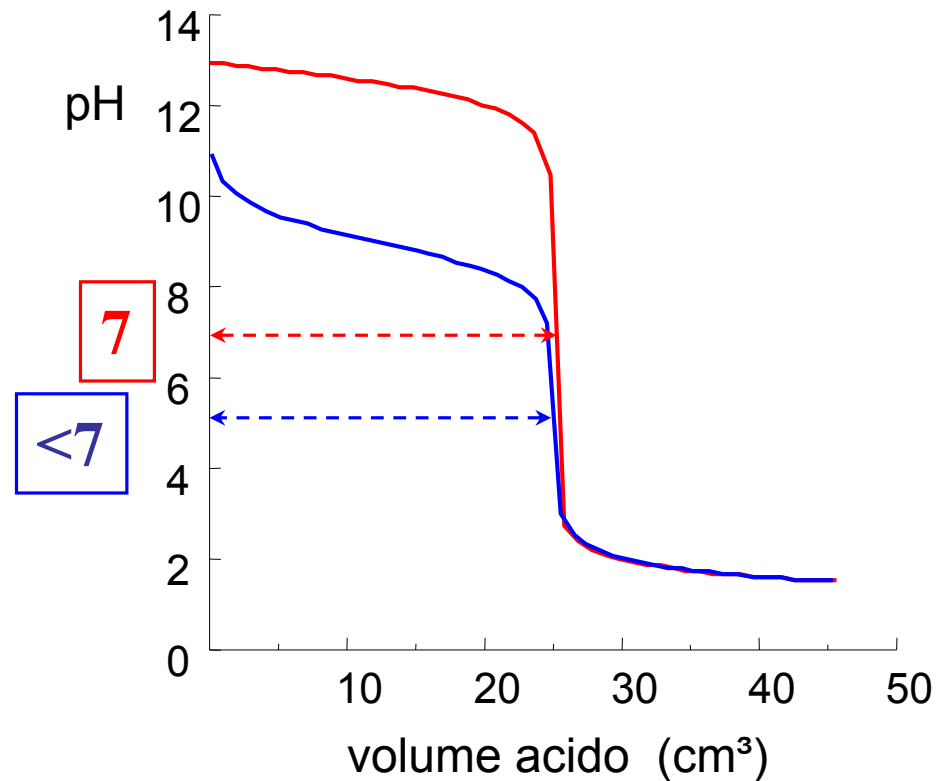
b) un acido forte con una base forte



A quale pH avviene la titolazione di

a) una base debole + acido forte

b) una base forte con un acido forte



Come varia la curva di titolazione acido-base con la diluizione?

Se la concentrazione dei reattivi è molto bassa, si possono adoperare gli stessi indicatori che si adoperano per concentrazioni elevate?

