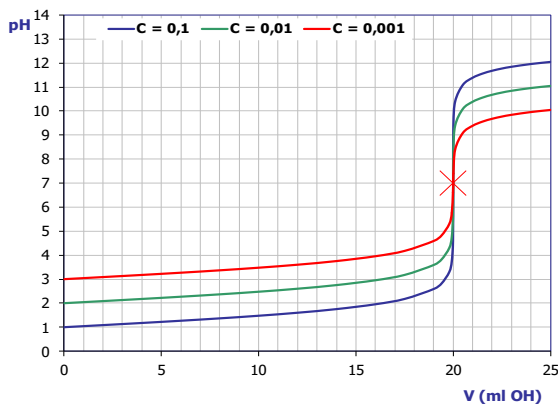


Titolazioni acido forte-base forte

L'effetto della **diluizione** su una titolazione acido forte – base forte è il seguente:



1

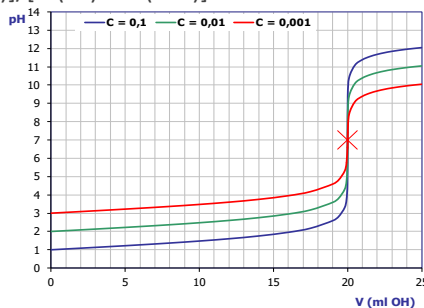
Titolazioni acido forte-base forte

1 punto iniziale $V(\text{OH}^-) = 0$
 $[\text{H}^+] = N(\text{H}^+)$ $[\text{H}^+] \downarrow$ $\text{pH} \uparrow$

2 eccesso analita $0 < V(\text{OH}^-) < V_{\text{PE}}$
 $[\text{H}^+] = [N(\text{H}^+) \cdot V(\text{H}^+) - N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)] / [V(\text{H}^+) + V(\text{OH}^-)]$
 $[\text{H}^+] \downarrow$ e/o $V_{\text{tot}} \uparrow$ $\text{pH} \uparrow$

3 punto di equivalenza $V(\text{OH}^-) = V_{\text{PE}}$
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ $\text{pH} = 7$

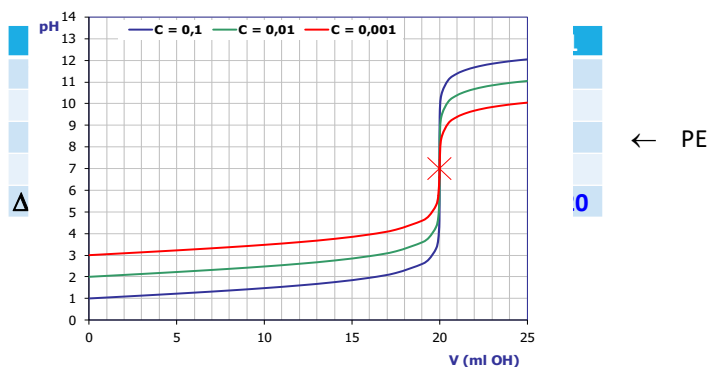
4 eccesso di titolante $V(\text{OH}^-) > V_{\text{PE}}$
 $[\text{OH}^-] = [N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) - N(\text{H}^+) \cdot V(\text{H}^+)] / [V(\text{H}^+) + V(\text{OH}^-)]$
 $[\text{OH}^-] \downarrow$; e/o $V_{\text{tot}} \uparrow$ $\text{pH} \downarrow$



2

Titolazioni acido forte-base forte

Quindi, globalmente, si osserva un innalzamento del pH prima del punto di equivalenza ed un abbassamento del pH dopo il punto di equivalenza. Questo determina una minor variazione di pH corrispondente al punto di equivalenza:

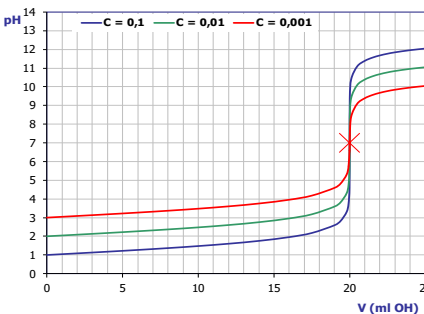


3

Titolazioni acido forte-base forte

Di conseguenza, anche la scelta dell'indicatore viene modificata:

- nel primo caso ($C = 0,1$) si ottengono risposte accurate utilizzando tutti tre gli indicatori citati ($pK_{In} = 7$, $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 9$): l'intervallo di viraggio è sempre compreso nell'intervallo ΔpH corrispondente al punto di equivalenza
- nel secondo caso ($C = 0,01$) sono utilizzabili solo indicatori che hanno un intervallo di viraggio compreso nel range di pH (4,90-9,10) corrispondente al punto di equivalenza (pK_{In} compreso tra 5,90 e 8,10: $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 7 \rightarrow$ si, $pK_{In} = 9 \rightarrow$ no)
- nel terzo caso ($C = 0,001$) è possibile determinare il punto di equivalenza solo con un indicatore chimico con $pK_{In} = 7$.

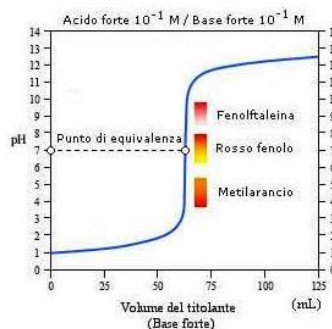


4

Titolazioni acido forte-base forte

Di conseguenza, anche la scelta dell'indicatore viene modificata:

- nel primo caso ($C = 0,1$) si ottengono risposte accurate utilizzando tutti tre gli indicatori citati ($pK_{In} = 7$, $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 9$): l'intervallo di viraggio è sempre compreso nell'intervallo ΔpH corrispondente al punto di equivalenza
- nel secondo caso ($C = 0,01$) sono utilizzabili solo indicatori che hanno un intervallo di viraggio compreso nel range di pH (4,90-9,10) corrispondente al punto di equivalenza (pK_{In} compreso tra 5,90 e 8,10: $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 7 \rightarrow$ si, $pK_{In} = 9 \rightarrow$ no)
- nel terzo caso ($C = 0,001$) è possibile determinare il punto di equivalenza solo con un indicatore chimico con $pK_{In} = 7$.

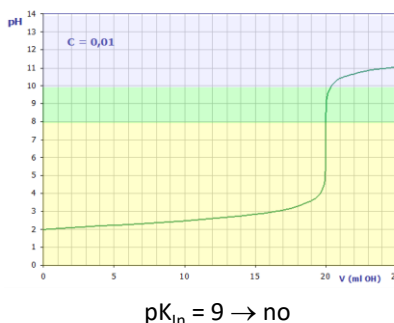


5

Titolazioni acido forte-base forte

Di conseguenza, anche la scelta dell'indicatore viene modificata:

- nel primo caso ($C = 0,1$) si ottengono risposte accurate utilizzando tutti tre gli indicatori citati ($pK_{In} = 7$, $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 9$): l'intervallo di viraggio è sempre compreso nell'intervallo ΔpH corrispondente al punto di equivalenza
- nel secondo caso ($C = 0,01$) sono utilizzabili solo indicatori che hanno un intervallo di viraggio compreso nel range di pH (4,90-9,10) corrispondente al punto di equivalenza (pK_{In} compreso tra 5,90 e 8,10: $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 7 \rightarrow$ si, $pK_{In} = 9 \rightarrow$ no)
- nel terzo caso ($C = 0,001$) è possibile determinare il punto di equivalenza solo con un indicatore chimico con $pK_{In} = 7$.

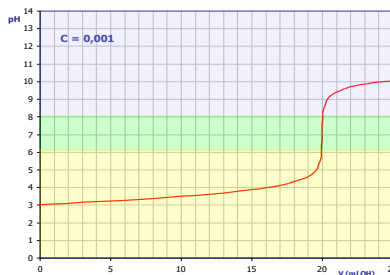


6

Titolazioni acido forte-base forte

Di conseguenza, anche la scelta dell'indicatore viene modificata:

- nel primo caso ($C = 0,1$) si ottengono risposte accurate utilizzando tutti tre gli indicatori citati ($pK_{In} = 7$, $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 9$): l'intervallo di viraggio è sempre compreso nell'intervallo ΔpH corrispondente al punto di equivalenza
- nel secondo caso ($C = 0,01$) sono utilizzabili solo indicatori che hanno un intervallo di viraggio compreso nel range di pH (4,90-9,10) corrispondente al punto di equivalenza (pK_{In} compreso tra 5,90 e 8,10: $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 7 \rightarrow$ sì, $pK_{In} = 9 \rightarrow$ no)
- nel terzo caso ($C = 0,001$) è possibile determinare il punto di equivalenza solo con un indicatore chimico con $pK_{In} = 7$.



solo $pK_{In} \approx 7$

7

Titolazioni acido forte-base forte

Di conseguenza, anche la scelta dell'indicatore viene modificata:

- nel primo caso ($C = 0,1$) si ottengono risposte accurate utilizzando tutti tre gli indicatori citati ($pK_{In} = 7$, $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 9$): l'intervallo di viraggio è sempre compreso nell'intervallo ΔpH corrispondente al punto di equivalenza
- nel secondo caso ($C = 0,01$) sono utilizzabili solo indicatori che hanno un intervallo di viraggio compreso nel range di pH (4,90-9,10) corrispondente al punto di equivalenza (pK_{In} compreso tra 5,90 e 8,10: $pK_{In} = 5$, $pK_{In} = 7 \rightarrow$ sì, $pK_{In} = 9 \rightarrow$ no)
- nel terzo caso ($C = 0,001$) è possibile determinare il punto di equivalenza solo con un indicatore chimico con $pK_{In} = 7$.

Ulteriori diluizioni determinano una variazione di pH corrispondente al punto di equivalenza **insufficiente per valutare il viraggio** (almeno 2 unità di pH).

8

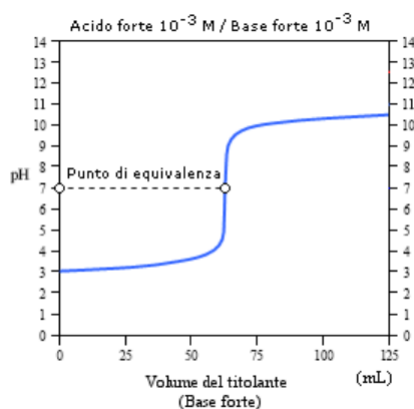
Titolazioni acido forte-base forte

Riepilogando, la determinazione quantitativa di un acido forte (**analita**) è possibile mediante titolazione con una base forte (**titolante**).

- Si ricava la curva di titolazione descrivendo le 4 regioni caratteristiche:
 - ✓ punto iniziale
 - ✓ eccesso di analita
 - ✓ punto di equivalenza
 - ✓ eccesso di titolante
- La curva di titolazione **dipende SOLO dalla diluizione** che determina una diminuzione della variazione di pH al punto di equivalenza.
- Sulla base della curva di titolazione si opera la scelta dell'**indicatore**.
- L'unica limitazione riscontrata deriva dalla **diluizione**: soluzioni con concentrazioni **inferiori a 10^{-3} M NON** possono essere determinate con indicatori chimici.

9

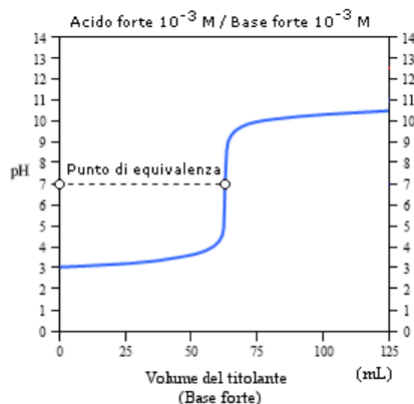
Titolazioni acido forte-base forte



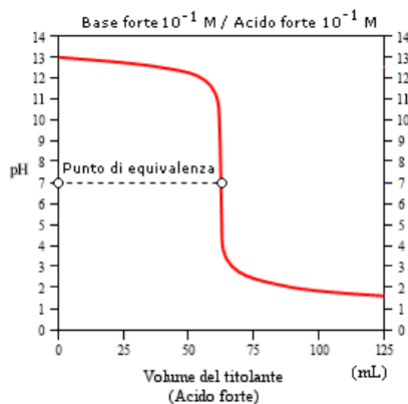
Curva di titolazione di un acido forte con una base forte

10

Titolazioni acido forte-base forte



Curva di titolazione di un acido forte con una base forte



Curva di titolazione di una base forte con un acido forte

11

Titolazioni acido forte-base forte

1 Punto iniziale $V(H^+) = 0$

$$[OH^-] = N(OH^-)$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pH = 14 - pOH$$



2 eccesso ANALITA $0 < V(H^+) < V_{PE}$

$$[OH^-] = (n. \text{ eq. iniziali} - n. \text{ eq. reagiti}) / \text{Vol totale}$$

$$[OH^-] = [N(OH^-) * V(OH^-) - N(H^+) * V(H^+)] / [V(H^+) + V(OH^-)]$$

3 PUNTO DI EQUIVALENZA $V(OH^-) = V_{PE}$

$$n. \text{ eq. analita} = n. \text{ eq. titolante}$$

$$[OH^-] = [H^+] = 10^{-7}$$

$$pH = 7.00$$

4 eccesso TITOLANTE $V(H^+) > V_{PE}$

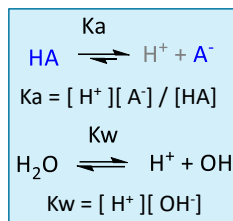
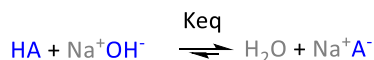
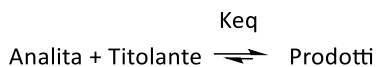
$$[H^+] = (n. \text{ eq. aggiunti} - n. \text{ eq. reagiti}) / \text{Vol totale}$$

$$= [N(H^+) * V(H^+) - N(OH^-) * V(OH^-)] / [V(H^+) + V(OH^-)]$$

12

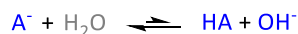
Titolazioni acido debole-base forte

La reazione di titolazione è la seguente:



La reazione può essere considerata quantitativa poiché K_{eq} è un valore molto grande: $K_{eq} = K_a/K_w$

La costante di equilibrio su cui si basa la titolazione è il reciproco della costante di idrolisi del sale NaA, base coniugata dell'acido debole HA:

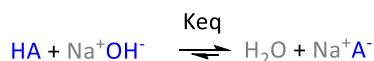


$$K_{\text{idrolisi}} = K_b = K_w/K_a = [\text{HA}][\text{OH}^-]/[\text{A}^-]$$

13

Titolazioni acido debole-base forte

La curva di titolazione viene ricavata per via teorica valutando il pH nelle diverse situazioni a partire dai seguenti dati



$N(\text{HA})$ = Normalità analita

$V(\text{HA})$ = Volume iniziale analita

$N(\text{OH}^-)$ = Normalità titolante

$V(\text{OH}^-)$ = Volume titolante aggiunto

V_{PE} = Volume al punto di equivalenza

K_a = costante di dissociazione acida

K_w = costante autoprotolisi $\text{H}_2\text{O} = 10^{-14}$

14

Titolazioni acido debole-base forte

ed utilizzando le seguenti equazioni:



A parità di concentrazione, un acido debole (HA) determina un valore di pH superiore a quello di un acido forte (HCl).

2 eccesso analita $0 < V(\text{OH}^-) < V_{\text{PE}}$ **SOLUZIONE TAMPONE!!!**

SOLUZIONI TAMPONE

una soluzione tampone è una soluzione formata da un acido debole (HA) e un suo sale con base forte (A⁻) [oppure da una base debole e un suo sale con acido forte].

15

Titolazioni acido debole-base forte

Proprietà di una **SOLUZIONE TAMPONE**:

- I. il pH di una soluzione non varia sensibilmente per aggiunta di acidi o basi forti
- II. il pH di una soluzione tampone NON varia per diluizione

$$[\text{H}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-]$$

$$[\text{HA}] = [\text{N}(\text{HA}) * V(\text{HA}) - \text{N}(\text{OH}^-) * V(\text{OH}^-)] / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$[\text{A}^-] = [\text{N}(\text{OH}^-) * V(\text{OH}^-)] / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

Nell'espressione della K_a , il volume totale si semplifica.

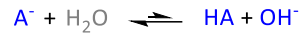
Un rapporto di concentrazioni determina **INDIPENDENZA** dalla concentrazione/diluizione

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

16

Titolazioni acido debole-base forte

3 punto di equivalenza $V(\text{OH}^-) = V_{\text{PE}}$ **IDROLISI BASICA**



$$K_{\text{idrolisi}} = K_b = K_w/K_a = [\text{HA}][\text{OH}^-]/[\text{A}^-]$$

$$[\text{HA}] = [\text{OH}^-] \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}} * [\text{A}^-]$$

$$[\text{A}^-] = [\text{N}(\text{OH}^-) * V(\text{OH}^-)] / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

4 eccesso di titolante $V(\text{OH}^-) > V_{\text{PE}}$

$$[\text{OH}^-] = [\text{N}(\text{OH}^-) * V(\text{OH}^-) - \text{N}(\text{HA}) * V(\text{HA})] / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

17

Titolazioni acido debole-base forte

ESEMPIO:

Titolazione di CH_3COOH con NaOH

Dati: $\text{N}(\text{HA}) = 0,1000 \text{ N}$ $\text{N}(\text{OH}^-) = 0,1000 \text{ N}$

$V(\text{HA}) = 50 \text{ ml}$

$K_a = 1,75 * 10^{-5}$

18

Titolazioni acido debole-base forte

ESEMPIO:

Titolazione di CH_3COOH con NaOH

Dati: $N(\text{HA}) = 0,1000 \text{ N}$ $N(\text{OH}^-) = 0,1000 \text{ N}$
 $V(\text{HA}) = 50 \text{ ml}$
 $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$

- pH al punto iniziale $V(\text{OH}^-) = 0$
 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}]} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1000} = 1,32 \cdot 10^{-3}$
 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 1,32 \cdot 10^{-3} = 2,88$

19

Titolazioni acido debole-base forte

ESEMPIO:

Titolazione di CH_3COOH con NaOH

Dati: $N(\text{HA}) = 0,1000 \text{ N}$ $N(\text{OH}^-) = 0,1000 \text{ N}$
 $V(\text{HA}) = 50 \text{ ml}$
 $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$

- pH al punto iniziale $V(\text{OH}^-) = 0$
 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}]} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1000} = 1,32 \cdot 10^{-3}$
 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 1,32 \cdot 10^{-3} = 2,88$
- Aggiungo 10 ml di $\text{NaOH} \rightarrow$ eccesso analita $0 < V(\text{OH}^-) < V_{\text{pE}}$
 $[\text{H}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-]$
 $[\text{HA}] = [0,1000\text{N} \cdot 50\text{ml} - 0,1000\text{N} \cdot 10\text{ml}]/[50\text{ml} + 10\text{ml}] = 4,000/60,00 \text{ N}$
 $[\text{A}^-] = [0,1000\text{N} \cdot 10\text{ml}]/[50\text{ml} + 10\text{ml}] = 1,000/60,00 \text{ N}$
 $[\text{H}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-] = (1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 4,000/60,00)/1,000/60,00 = 7,00 \cdot 10^{-5}$
 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 7,00 \cdot 10^{-5} = 4,16$

20

Titolazioni acido debole-base forte

ESEMPIO:

Titolazione di CH_3COOH con NaOH

Dati: $N(\text{HA}) = 0,1000 \text{ N}$ $N(\text{OH}^-) = 0,1000 \text{ N}$
 $V(\text{HA}) = 50,00 \text{ ml}$
 $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$

3. pH al punto di equivalenza $V(\text{OH}^-) = V_{\text{PE}}$

$$[\text{A}^-] = \frac{N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)} = 0,1000\text{N} \cdot 50,00 \text{ ml} / 50 \text{ ml} + 50 \text{ ml} = 0,0500 \text{ N}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} [\text{A}^-]} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,0500} = 5,34 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - (-\log[\text{OH}^-]) = 14,00 + \log[\text{OH}^-] = 14,00 - 5,27 = 8,73$$

21

Titolazioni acido debole-base forte

ESEMPIO:

Titolazione di CH_3COOH con NaOH

Dati: $N(\text{HA}) = 0,1000 \text{ N}$ $N(\text{OH}^-) = 0,1000 \text{ N}$
 $V(\text{HA}) = 50,00 \text{ ml}$
 $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$

3. pH al punto di equivalenza $V(\text{OH}^-) = V_{\text{PE}}$

$$[\text{A}^-] = \frac{N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)} = 0,1000\text{N} \cdot 50,00 \text{ ml} / 50 \text{ ml} + 50 \text{ ml} = 0,0500 \text{ N}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} [\text{A}^-]} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,0500} = 5,34 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - (-\log[\text{OH}^-]) = 14,00 + \log[\text{OH}^-] = 14,00 - 5,27 = 8,73$$

4. pH dopo l'aggiunta di 50,10 ml di NaOH $V(\text{OH}^-) > V_{\text{PE}}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) - N(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)} = \frac{0,1000\text{N} \cdot 50,10 \text{ ml} - 0,1000\text{N} \cdot 50,00 \text{ ml}}{50,00 \text{ ml} + 50,10 \text{ ml}} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ N}$$

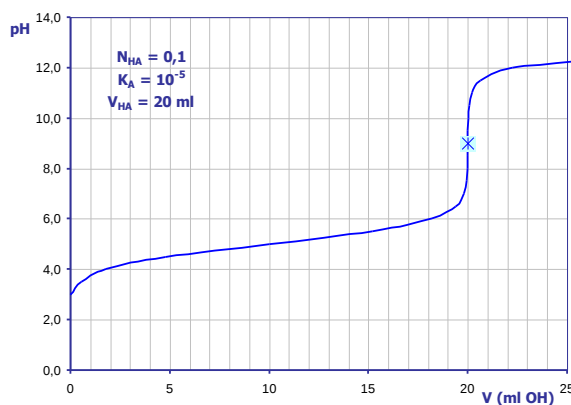
$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 + \log[\text{OH}^-] = 14,00 - 4,00 = 10,00$$

22

Titolazioni acido debole-base forte

L'equazione utilizzata è la stessa già descritta nella titolazione di un acido forte con base forte.

La curva di titolazione viene rappresentata graficamente dalle variazioni di pH (funzione logaritmica della concentrazione) in funzione del volume di titolante aggiunto.

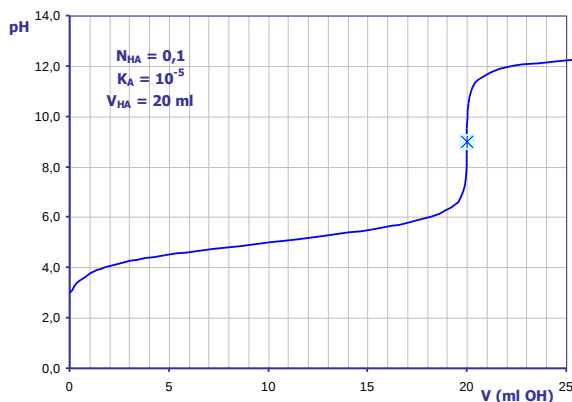


23

Titolazioni acido debole-base forte

Viene discussa nei seguenti termini:

- Il pH aumenta nel corso di tutta la titolazione ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$)
- Il pH al punto iniziale dipende dalla concentrazione iniziale di analita e dalla K_a dell'acido
- Il pH nella zona tampone dipende solo dalla K_a dell'acido, è **indipendente** dalla concentrazione
- Il pH al punto di equivalenza è sempre BASICO; dipende dalla K_a e dalla concentrazione
- Il pH dopo il punto di equivalenza è sempre basico (eccesso di titolante)



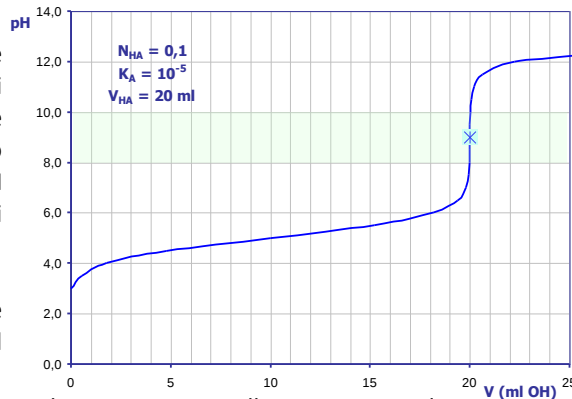
24

Titolazioni acido debole-base forte

Anche in questo caso si osserva una “brusca” variazione di ordinata (pH) in corrispondenza del punto di equivalenza: minime variazioni di volume determinano grandi variazioni di pH.

Il punto di equivalenza viene evidenziato da indicatori chimici acido – base che dovranno avere un intervallo di viraggio a pH basico (pH corrispondente al punto di equivalenza).

La curva di titolazione, e quindi la variazione di pH al punto di equivalenza, viene modificata da tutti i parametri che compaiono nelle equazioni utilizzate per descriverla: in questo caso la **diluizione** ed il valore di **Ka**.



25

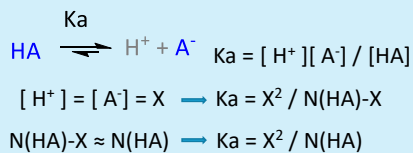
Titolazioni acido debole-base forte

L'effetto della diluizione su una titolazione acido debole – base forte è il seguente:

1 punto iniziale $V(\text{OH}^-) = 0$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_A \cdot N(\text{HA})} \quad [\text{H}^+] \downarrow \quad \text{pH} \uparrow$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$



2 eccesso analita $0 < V(\text{OH}^-) < V_{PE}$

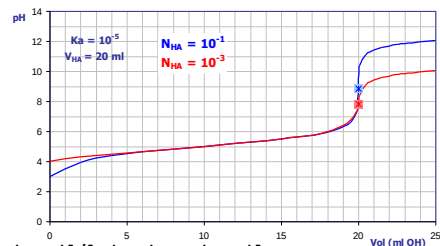
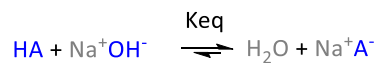
$$[\text{H}^+] = K_A [\text{HA}] / [\text{A}^-]$$

$$[\text{HA}] = \frac{N(\text{HA}) \cdot V(\text{HA}) - N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$N \downarrow \text{ e/o } V_{\text{tot}} \uparrow \quad \text{pH} =$$



26

Titolazioni acido debole-base forte

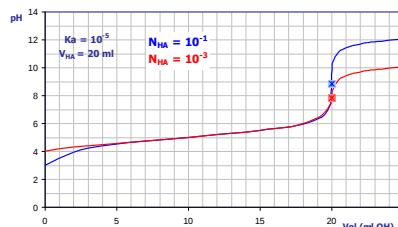
L'effetto della diluizione su una titolazione acido debole – base forte è il seguente:

3 punto di equivalenza $V(\text{OH}^-) = V_{\text{PE}}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} * [\text{A}^-]} \quad [\text{OH}^-] \downarrow; \text{pH} \downarrow$$

$$[\text{A}^-] = N(\text{OH}^-) * V(\text{OH}^-) / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$



4 eccesso di titolante $V(\text{OH}^-) > V_{\text{PE}}$

$$[\text{OH}^-] = [N(\text{OH}^-) * V(\text{OH}^-) - N(\text{HA}) * V(\text{HA})] / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$[\text{OH}^-] \downarrow; \text{e/o } V_{\text{tot}} \uparrow \text{ pH} \downarrow$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

27

Titolazioni acido debole-base forte

Per effetto della diluizione, si osserva un innalzamento del pH solo al punto iniziale (acido + diluito $\rightarrow$ pH + alto). Questo effetto risulta simile a quanto già osservato nelle titolazioni acido forte – base forte, anche se in questo caso – a parità di concentrazione – l'aumento di pH è inferiore.

Nella zona tampone il pH è INDIPENDENTE dalla diluizione (II proprietà della soluzioni tampone).

Al punto di equivalenza il pH è sempre BASICO e diminuisce per effetto della diluizione.

Dopo il punto di equivalenza, il pH diminuisce per diluizione in modo analogo a quanto osservato nelle titolazioni di acidi forti (eccesso di titolante, il titolante è lo stesso e quindi l'effetto è lo stesso).

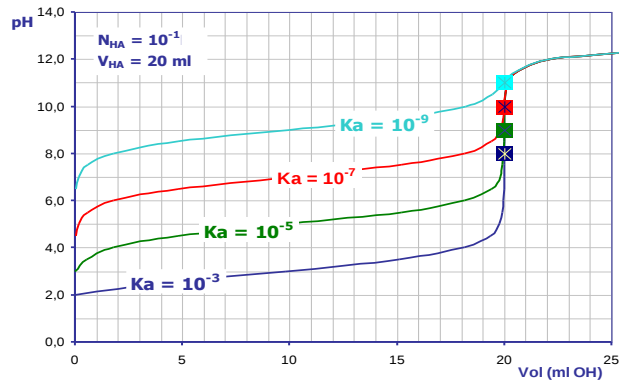
In pratica, la diluizione determina una minor variazione di pH corrispondente al punto di equivalenza.

28

Titolazioni acido debole-base forte

Il secondo parametro che modifica una curva di titolazione acido debole – base forte è la forza dell'acido, espressa in termini di K_a .

L'effetto della K_a sulla curva di titolazione è il seguente:



29

Titolazioni acido debole-base forte

L'effetto della K_a sulla curva di titolazione è il seguente:

- 1 punto iniziale $V(\text{OH}^-) = 0$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot N(\text{HA})} \quad K_a \downarrow \quad \text{pH} \uparrow$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

- 2 eccesso analita $0 < V(\text{OH}^-) < V_{\text{PE}}$

$$[\text{H}^+] = K_a [\text{HA}] / [\text{A}^-]$$

$$[\text{HA}] = [N(\text{HA}) \cdot V(\text{HA}) - N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)] / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$[\text{A}^-] = N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

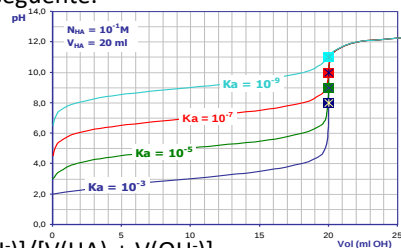
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad K_a \downarrow \quad \text{pH} \uparrow$$

- 3 punto di equivalenza $V(\text{OH}^-) = V_{\text{PE}}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot [\text{A}^-]} \quad K_a \downarrow \quad \text{pH} \uparrow$$

$$[\text{A}^-] = N(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$



30

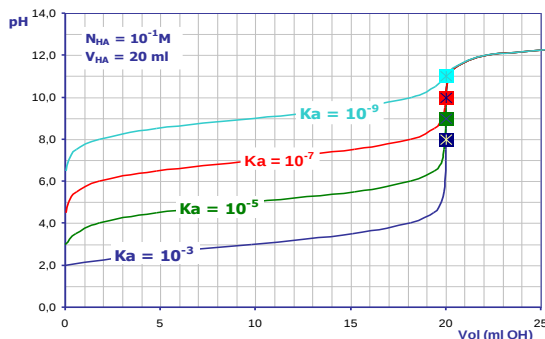
Titolazioni acido debole-base forte

L'effetto della K_a sulla curva di titolazione è il seguente:

4 eccesso di titolante $V(\text{OH}^-) > V_{\text{PE}}$

$$[\text{OH}^-] = [\text{N}(\text{OH}^-) * V(\text{OH}^-) - \text{N}(\text{HA}) * V(\text{HA})] / [V(\text{HA}) + V(\text{OH}^-)]$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] \quad K_a \quad ?? \quad \text{pH} =$$



31

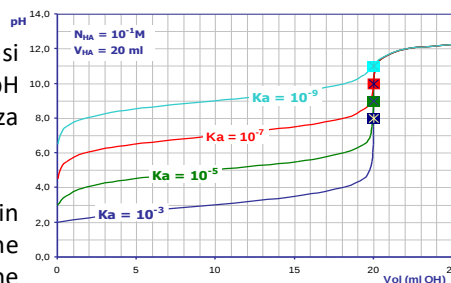
Titolazioni acido debole-base forte

La diminuzione della forza dell'acido ($K_a \downarrow$) determina un innalzamento della curva di titolazione fino al punto di equivalenza.

Dopo il punto di equivalenza (eccesso di titolante) la K_a non ha nessuna influenza sulla curva di titolazione (la K_a NON compare nell'equazione utilizzata).

Pertanto, a parità di concentrazione, si osserva una MINORE variazione di pH corrispondente al punto di equivalenza nella titolazione di acidi più deboli.

La scelta dell'indicatore dovrà tenere in considerazione entrambi i fattori che influenzano la curva di titolazione (diluizione e K_a).



32

Titolazioni acido debole-base forte

Riepilogando, la determinazione quantitativa di un acido debole (analita) è possibile mediante titolazione con una base forte (titolante).

- Si ricava la curva di titolazione descrivendo i 4 punti/regioni caratteristici:
 - punto iniziale
 - zona tampone
 - punto di equivalenza
 - eccesso di titolante
- La curva di titolazione dipende dalla diluizione e dalla forza dell'acido. La diluizione e/o valori di K_a più piccoli (acidi più deboli) determinano una diminuzione della variazione di pH corrispondente al punto di equivalenza.
- Sulla base della curva di titolazione si opera la scelta dell'indicatore.
- Le limitazioni riscontrate derivano dalla diluizione e dalla K_a : soluzioni con concentrazioni inferiori a $10^{-2}M$ o con K_a inferiore a 10^{-7} NON possono essere determinate con indicatori chimici.

33

Titolazioni acido debole-base forte

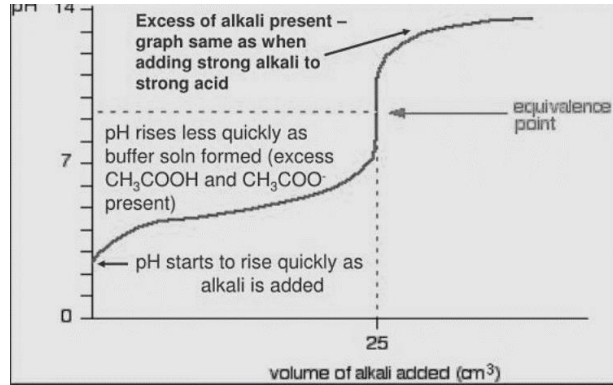
[curve-di-titolazione-acido-base](#)

[calcoli-di-titolazione-acido-debole-base-debole](#)

<https://www.youtube.com/watch?v=tgut0b6ysK4>

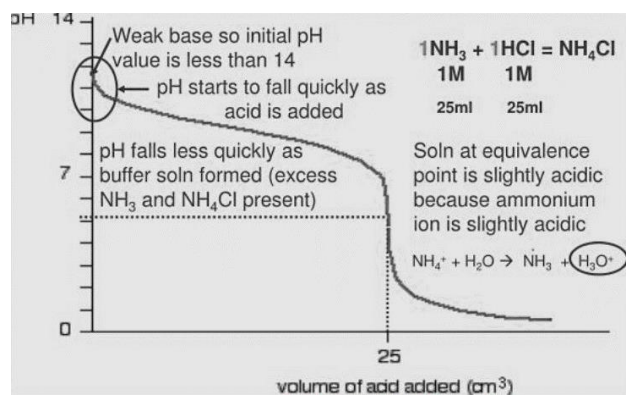
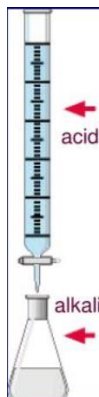
34

Titolazioni acido debole-base forte



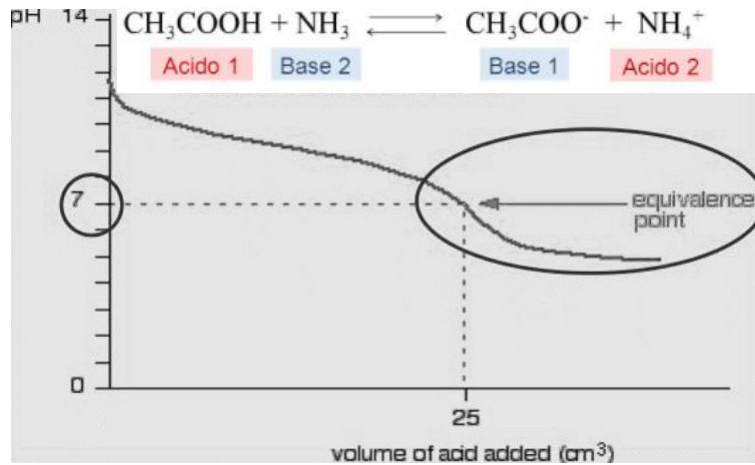
35

Titolazioni acido forte-base debole



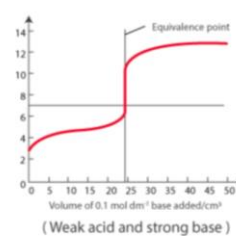
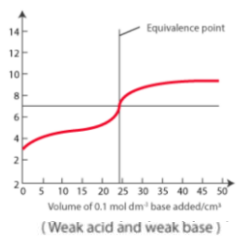
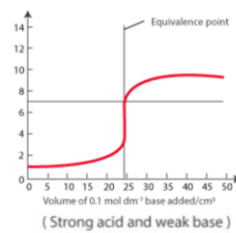
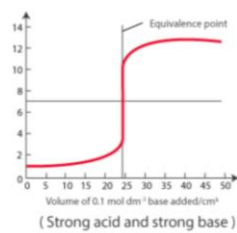
36

Titolazioni acido debole-base debole



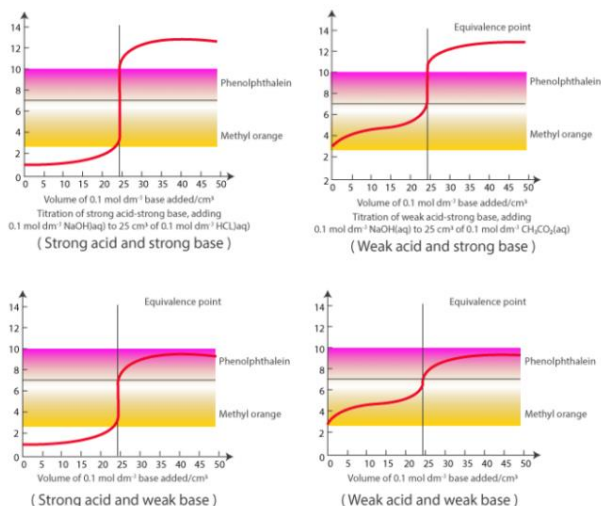
37

Titolazioni acido-base



38

Titolazioni acido-base



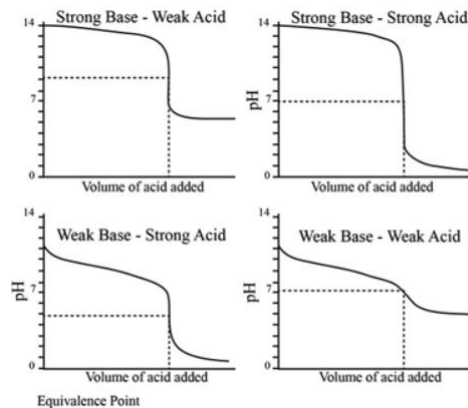
39

Titolazioni acido-base

Types of titration	Indicators
Strong acid-strong base	Phenolphthalein or methyl orange are suitable.
Weak acid-strong base	Phenolphthalein is used and change sharply at the equivalence point and would be a good choice.
Strong acid-weak base	Methyl orange will change sharply at the equivalence point.
Weak acid-weak base	Neither phenolphthalein, not methyl orange is suitable. No indicator is suitable because it requires a vertical portion of the curve over two pH units.

40

Titolazioni acido-base



41

Titolazioni acido-base

1. Strong base titrated with strong acid : < starts with high pH, finishes with low pH < equivalence point = 7	5. Weak acid titrated with strong base < starts with a medium low pH < equivalence point > 7
2. Strong acid titrated with strong base < starts with low pH, finishes with high pH < equivalence point = 7	6. Weak base titrated with strong acid < starts with a medium high pH < equivalence point < 7
3. Strong acid titrated with weak base < starts with a low pH < equivalence point < 7	7. Weak base titrated with a weak acid < starts with a medium high pH < equivalence point can't really be predicted
4. Strong base titrated with a weak acid < starts with high pH < equivalence point > 7	8. Weak acid titrated with a weak base < starts with a medium low pH < equivalence point can't really be predicted

42

Titolazioni acido-base

<https://www.youtube.com/watch?v=3Gh9O4je7RU> si

<https://www.youtube.com/watch?v=tBFOTriiNkA> (da min 6.46)

<https://www.youtube.com/watch?v=Gjt34-LXuv0> si

<https://www.youtube.com/watch?v=-oAAyBBBV2M&t=1s> si