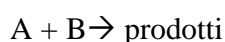


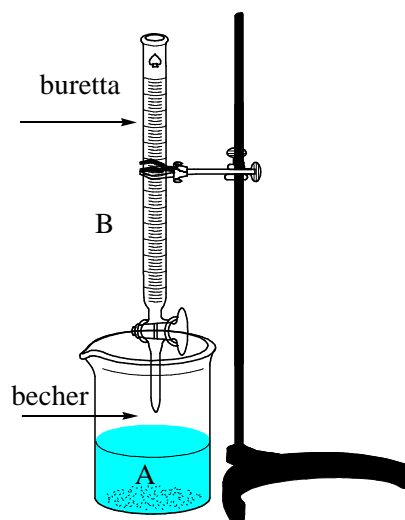
## TITOLAZIONI ACIDO-BASE

La titolazione è un metodo di analisi volumetrica (basata sulla misura di volumi) che consente di determinare la concentrazione di una soluzione a titolo incognito mediante reazione con una soluzione a titolo noto.

Un volume noto, misurato esattamente, di una soluzione A avente concentrazione nota viene inserito nel becher. Nella buretta, lungo tubo graduato, viene introdotta la soluzione B, avente concentrazione incognita da determinare. In alternativa, A può essere la soluzione a concentrazione incognita e B la soluzione a titolo noto. Dalla buretta la soluzione B viene aggiunta goccia a goccia alla soluzione A nel becher, ed ha luogo la reazione:



Si continua ad aggiungere B fino al punto in cui il reagente A nel becher viene completamente consumato dalla reazione con il reagente B (punto di equivalenza).



Al variare del tipo di reazione utilizzata possiamo dividere i diversi metodi di analisi volumetrica in titolazioni acido-base, redox, etc.

Nelle titolazioni che sfruttano una reazione acido-base per determinare la concentrazione di una soluzione si osserva una variazione progressiva di pH nel corso della titolazione. Si chiama curva di titolazione il grafico che rappresenta il pH della soluzione titolata in funzione del volume di titolante aggiunto dalla buretta.



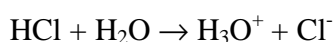
Immaginiamo di determinare la concentrazione di soluzione a titolo incognito di NaOH mediante titolazione con una soluzione 0,10 M di HCl. Inseriamo la soluzione di NaOH nella buretta (titolante), poniamo un volume noto ( $V_A$ ) di soluzione di HCl nel becher (titolato) e procediamo con la titolazione.

Analizziamo come varia il pH della soluzione di HCl durante lo svolgimento della titolazione e costruiamo punto per punto la curva di titolazione.

$$c_{\text{HCl}} = 0,10 \text{ M} = M_A$$

$$c_{\text{NaOH}} = M_B = ?$$

Prima dell'inizio della titolazione, nel becher è presente una soluzione 0,10 M di HCl, un acido monoprotico forte, totalmente dissociato, secondo la reazione:



La concentrazione di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  è quindi uguale alla concentrazione analitica dell'acido:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} = 0,10 \text{ M}$$

ed il pH risulta:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,1) = 1$$

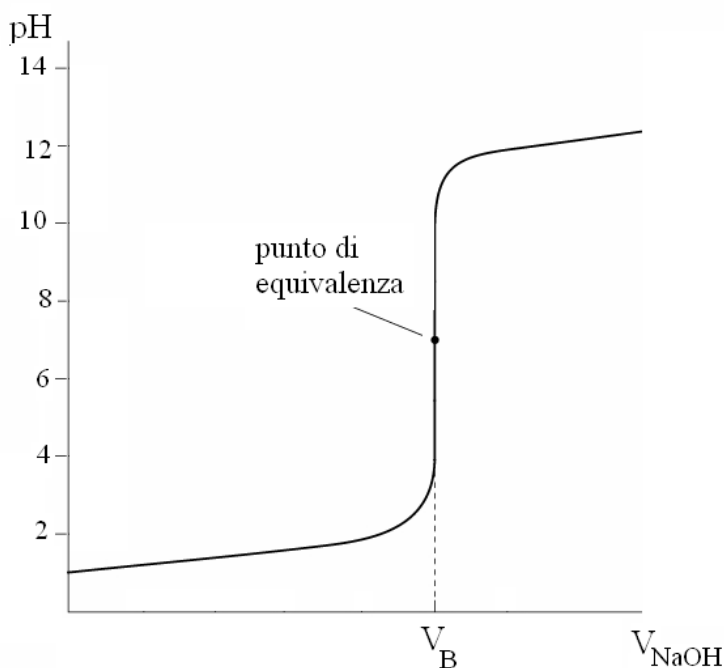
Iniziamo ad aggiungere la soluzione di NaOH dalla buretta; tra acido cloridrico ed idrossido di sodio avviene la reazione di neutralizzazione:



Stiamo aggiungendo una base e questo provoca un aumento del pH della soluzione; tuttavia, nella fase iniziale della titolazione, la curva di titolazione mostra una variazione di pH estremamente modesta. Infatti, una soluzione concentrata di acido forte possiede proprietà tamponanti, ovvero il suo pH non varia apprezzabilmente in seguito ad aggiunta di piccole quantità di acidi o basi.

Procedendo con le aggiunte, la concentrazione di acido cloridrico non neutralizzato dall'idrossido di sodio diminuisce sempre di più e la soluzione perde gradualmente la sua capacità tamponante.

Quando tutto l'acido cloridrico inizialmente presente nella soluzione viene neutralizzato dalla soda si raggiunge il punto di equivalenza; all'equivalenza la soluzione nel becher risulta neutra (pH=7).



All'equivalenza il numero di moli di base aggiunta all'acido eguaglia il numero iniziale di moli di acido; leggendo sulla buretta il volume di titolante aggiunto in corrispondenza del punto di equivalenza, è possibile determinare la concentrazione della soluzione a titolo incognito mediante l'equazione:

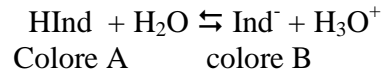
$$n_A = n_B \Rightarrow M_A V_A = M_B V_B \Rightarrow M_B = \frac{M_A V_A}{V_B}$$

In corrispondenza del punto di equivalenza si osserva una brusca variazione, ovvero un salto di pH, che da valori acidi si porta rapidamente a valori molto basici. Il punto di equivalenza corrisponde al punto di massima pendenza della curva di titolazione.

Se si procede con le aggiunte di titolante oltre il punto di equivalenza, si osserva che, dopo il salto di pH, il pH della soluzione, tende nuovamente a stabilizzarsi intorno a valori molto basici, a causa dell'eccesso di idrossido di sodio.

Il raggiungimento del punto di equivalenza in una titolazione è quindi accompagnato da un notevole salto di pH e può essere evidenziato mediante l'uso di indicatori cromatici.

Un indicatore acido-base è un acido (o una base) debole che presenta due colori diversi a seconda che si trovi in forma indissociata o dissociata:



Quando l'indicatore si trova immerso in una soluzione a basso pH (ambiente acido) l'equilibrio è spostato verso sinistra e prevale il colore A; quando si trova in una soluzione ad alto pH (ambiente basico) l'equilibrio è spostato verso destra e prevale il colore B.

Conoscendo la costante di equilibrio dell'indicatore ( $K_{\text{Ind}}$ ), è possibile calcolare il pH in corrispondenza del quale la soluzione dell'indicatore cambia colore:

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Dove  $\text{p}K_{\text{Ind}} = -\log K_{\text{Ind}}$

Quando nella soluzione la concentrazione di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  è elevata ( $[\text{H}_3\text{O}^+] > K_{\text{Ind}}$ , soluzione acida)

$[\text{H}_3\text{O}^+] > K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_{\text{Ind}} \Rightarrow [\text{HInd}] > [\text{Ind}^-] \Rightarrow$  prevale il colore A

Quando nella soluzione la concentrazione di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  è bassa ( $[\text{H}_3\text{O}^+] < K_{\text{Ind}}$ , soluzione basica)

$[\text{H}_3\text{O}^+] < K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_{\text{Ind}} \Rightarrow [\text{HInd}] < [\text{Ind}^-] \Rightarrow$  prevale il colore B

Quando la concentrazione di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  uguaglia la  $K_{\text{Ind}}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \Rightarrow [\text{HInd}] = [\text{Ind}^-] \Rightarrow$  la soluzione cambia colore (viraggio).

In realtà, perché l'occhio umano veda una netta prevalenza del colore A (o rispettivamente B), bisogna che il rapporto fra le concentrazioni della forma indissociata e dissociata sia pari a 10 (rispettivamente a 1/10):

$[\text{HInd}] = 10[\text{Ind}^-] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10K_{\text{Ind}} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - 1 \quad \text{colore A}$

$[\text{Ind}^-] = 10[\text{HInd}] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = (1/10)K_{\text{Ind}} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + 1 \quad \text{colore B}$

Il cambiamento cromatico si osserva quindi quando il pH passa da un valore pari a  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - 1$  (colore A) ad un valore pari a  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + 1$  (colore B); più che un punto di viraggio, corrispondente ad un valore esatto di pH, l'occhio umano può percepire un intervallo di viraggio:

$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$  intervallo di viraggio

Abbiamo visto che, in corrispondenza del punto di equivalenza, per una titolazione acido-base si osserva un brusco salto di pH; se l'intervallo di viraggio di un indicatore cade all'interno del salto di pH della titolazione è possibile usare quell'indicatore per evidenziare il punto di equivalenza della titolazione.