
1. TITOLAZIONI ACIDO - BASE

Le reazioni fra gli acidi e le basi sono ampiamente sfruttate in volumetria.

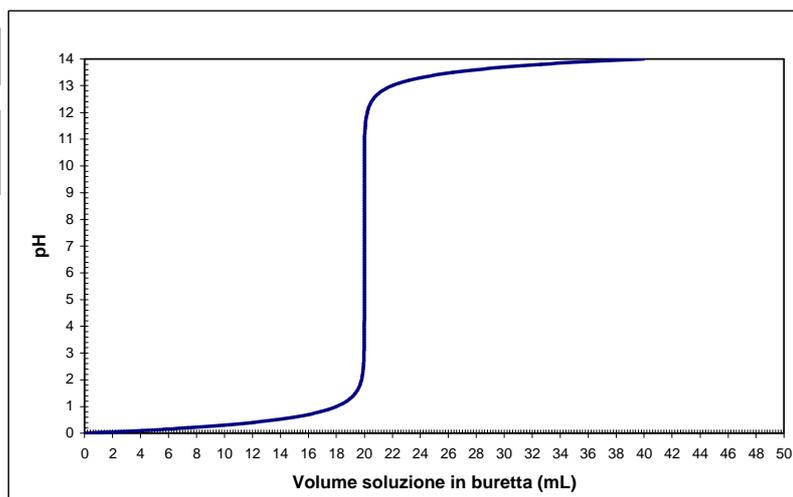
Le titolazioni acido - base sono probabilmente le tecniche più diffuse in campo analitico, quanto meno nell'ambito di campioni in soluzione e a concentrazione non troppo bassa: più precisamente, se l'analisi è di tipo classico (ovvero non fa uso di particolari strumentazioni) si possono ottenere buoni risultati con soluzioni fino a 10^{-2} M o, nei casi più favorevoli, anche fino a 10^{-3} M.

1.1. CURVE DI TITOLAZIONE

Una **curva di titolazione** è un grafico che mostra **come varia il pH della soluzione** (acido o base) **contenuta in becher all'aggiunta della soluzione** (base o acido) **contenuta in buretta**.

SOLUZIONE IN BURETTA	
concentrazione	1,0E+0 mol/L

SOLUZIONE IN BECHER	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume	20,0 mL



La curva è suddivisa in tre zone ben distinte fra loro:

1. **zona tampone**, in cui si ha una piccola variazione di pH all'aggiunta della soluzione in buretta;
2. **zona del punto equivalente**, in cui si ha una grande variazione di pH all'aggiunta della soluzione in buretta;
3. **zona di eccesso della soluzione in buretta**, in cui si ha una piccola variazione di pH all'aggiunta della soluzione in buretta.

Condizioni di titolabilità

La titolazione di un acido (o di una base) può essere sfruttata a livello analitico (per determinare cioè la quantità di acido o di base) solo se in prossimità del p.e. si verifica una grande variazione di pH per una piccola aggiunta della soluzione contenuta in buretta.

Il salto di pH nella zona del p.e. deve essere di almeno 2-3 unità di pH e la curva deve essere la più ripida possibile. Solo in questo caso è possibile individuare un indicatore acido-base che cambi rapidamente la sua colorazione per una piccola aggiunta della soluzione contenuta in buretta. In caso contrario l'Errore di Titolazione dovuto all'indicatore diventa analiticamente non trascurabile.

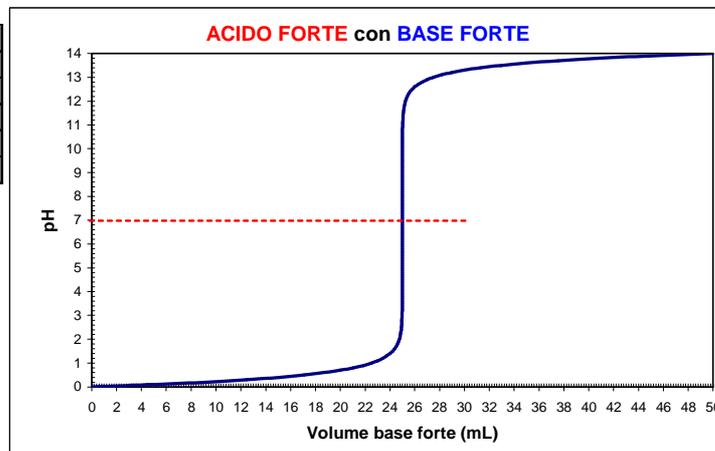
Curva di titolazione acido forte con base forte

La forma della curva dipende unicamente dalla C_a dell'acido:

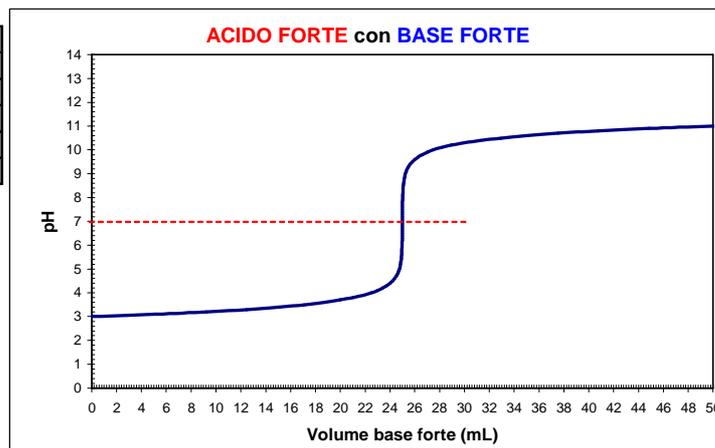
1. se la C_a diminuisce, il pH iniziale aumenta;
2. se la C_a diminuisce, il salto di pH in prossimità del p.e. diminuisce.

Il pH al p.e. è invece indipendente dalla C_a ed è sempre uguale a 7.

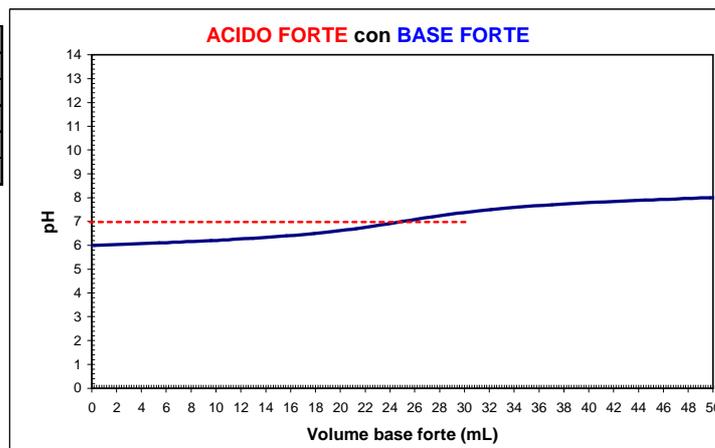
BASE FORTE		
concentrazione	1,0E+0	mol/L
volume al p.e.	25,0	mL
ACIDO FORTE		
concentrazione	1,0E+0	mol/L
volume in becher	25,0	mL



BASE FORTE		
concentrazione	1,0E-3	mol/L
volume al p.e.	25,0	mL
ACIDO FORTE		
concentrazione	1,0E-3	mol/L
volume in becher	25,0	mL



BASE FORTE		
concentrazione	1,0E-6	mol/L
volume al p.e.	25,0	mL
ACIDO FORTE		
concentrazione	1,0E-6	mol/L
volume in becher	25,0	mL



Condizione di titolabilità per un acido forte

Un acido forte è titolabile quando:

$$C_a \geq 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Curva di titolazione acido debole monoprotico con base forte

La forma della curva dipende sia dalla C_a che dalla K_a dell'acido.

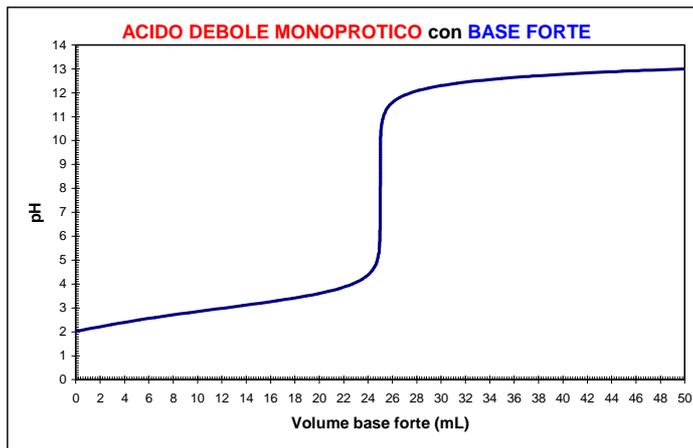
A parità di C_a :

1. se la K_a diminuisce, il pH iniziale aumenta;
2. se la K_a diminuisce, il tratto iniziale prima della zona tampone è più ripido;
3. se la K_a diminuisce, il salto di pH in prossimità del p.e. diminuisce;
4. il pH al p.e. è sempre maggiore di 7 ed aumenta al diminuire della K_a .

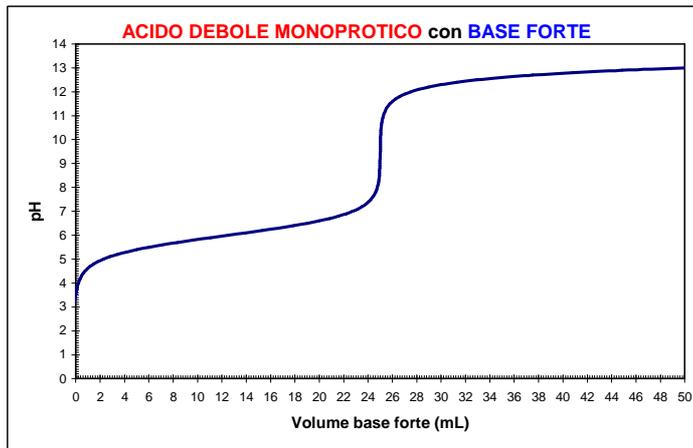
A parità di K_a :

5. se la C_a diminuisce, il pH iniziale aumenta;
6. se la C_a diminuisce, il tratto iniziale prima della zona tampone è meno ripido;
7. se la C_a diminuisce, il salto di pH in prossimità del p.e. diminuisce;
8. il pH al p.e. è sempre maggiore di 7 e diminuisce al diminuire della C_a .

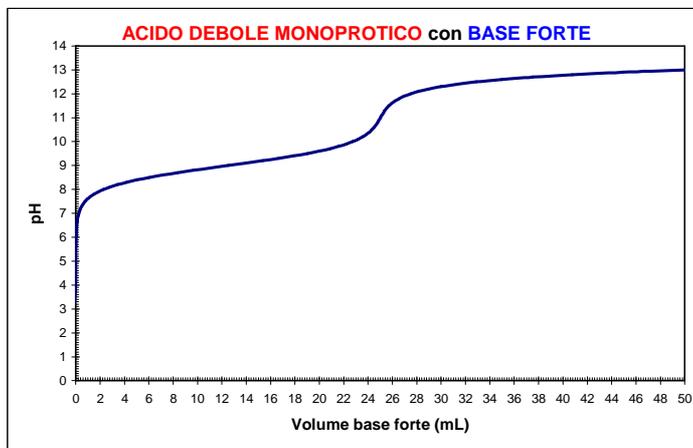
BASE FORTE		
concentrazione	1,0E-1	mol/L
volume al p.e.	25,0	mL
ACIDO DEBOLE MONOPROTICO		
concentrazione	1,0E-1	mol/L
volume	25,0	mL
K_a	1,0E-3	
$K_a \times C_a$	1,0E-4	



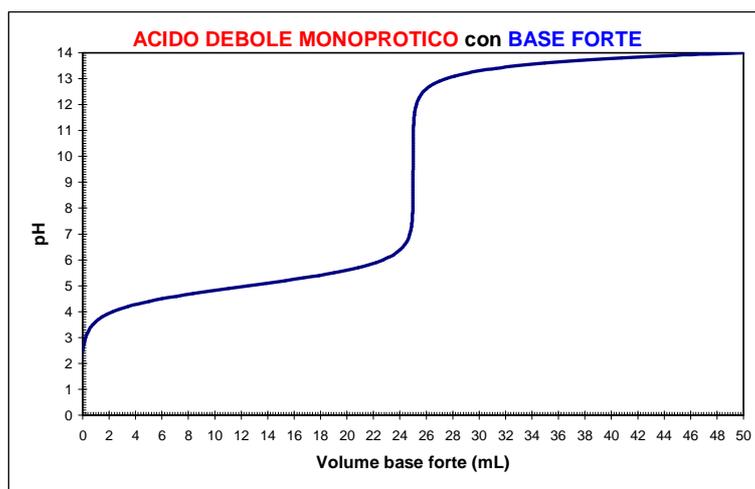
BASE FORTE		
concentrazione	1,0E-1	mol/L
volume al p.e.	25,0	mL
ACIDO DEBOLE MONOPROTICO		
concentrazione	1,0E-1	mol/L
volume	25,0	mL
K_a	1,0E-6	
$K_a \times C_a$	1,0E-7	



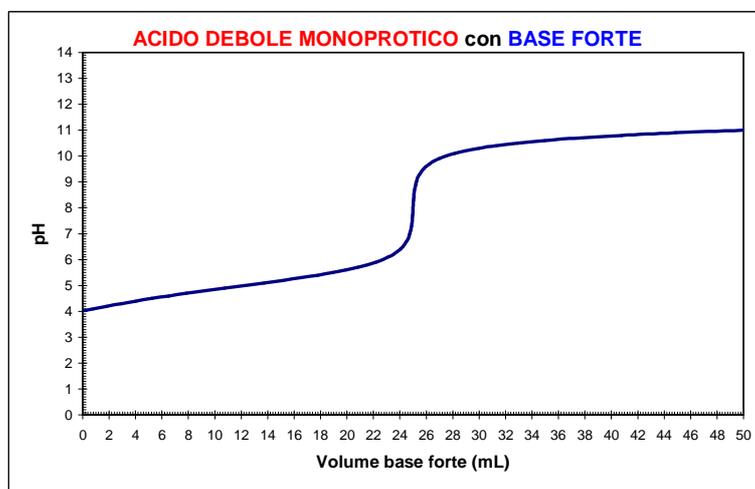
BASE FORTE		
concentrazione	1,0E-1	mol/L
volume al p.e.	25,0	mL
ACIDO DEBOLE MONOPROTICO		
concentrazione	1,0E-1	mol/L
volume	25,0	mL
K_a	1,0E-9	
$K_a \times C_a$	1,0E-10	



BASE FORTE	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume al p.e.	25,0 mL
ACIDO DEBOLE MONOPROTICO	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume	25,0 mL
K_A	1,0E-5
$K_A \times C_A$	1,0E-5



BASE FORTE	
concentrazione	1,0E-3 mol/L
volume al p.e.	25,0 mL
ACIDO DEBOLE MONOPROTICO	
concentrazione	1,0E-3 mol/L
volume	25,0 mL
K_A	1,0E-5
$K_A \times C_A$	1,0E-8



Condizione di titolabilità per un acido debole monoprotico

Un acido debole monoprotico è titolabile quando:

$$K_a \cdot C_a \geq 10^{-8}$$

Curva di titolazione acido debole diprotico con base forte

La forma della curva dipende:

1. dalla C_a dell'acido;
2. dalla K_a dell'acido;
3. dalla forza relativa delle due funzioni acide.

Condizioni di titolabilità per un acido debole diprotico

Occorre dapprima verificare se le due funzioni acide sono entrambe titolabili:

$$K_{a1} \cdot C_a \geq 10^{-8}$$

$$K_{a2} \cdot C_a \geq 10^{-8}$$

Solo se entrambe le funzioni acide sono titolabili, occorre ora verificare la loro forza relativa, ovvero verificare se la reazione avviene a stadi oppure no.

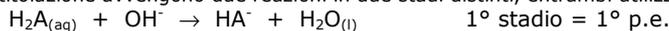
La reazione avviene a stadi, cioè vengono evidenziati un numero di punti equivalenti pari alla funzionalità dell'acido quando:

$$K_{a1} / K_{a2} \geq 10^4$$

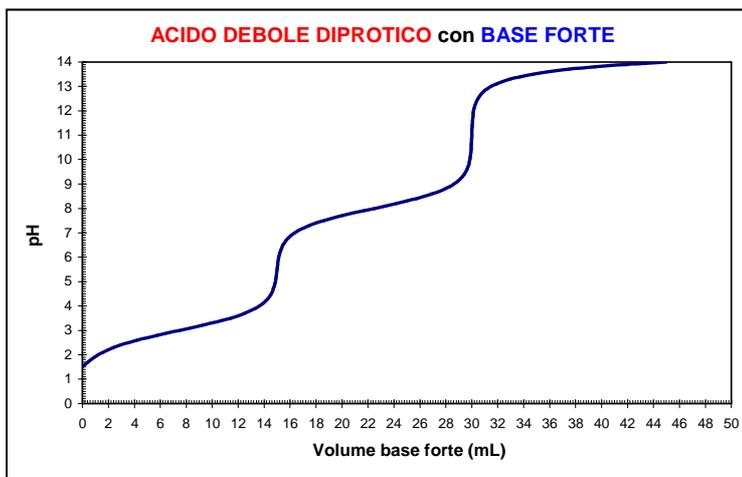
1° CASO La titolazione di un acido diprotico avviene a stadi, cioè vengono evidenziati un numero di punti equivalenti pari alla funzionalità dell'acido solo se, per ciascun equilibrio, si verificano contemporaneamente le seguenti condizioni:

1. $K_{a1} \cdot C_a \geq 10^{-8}$
2. $K_{a2} \cdot C_a \geq 10^{-8}$
3. $K_{a1} / K_{a2} \geq 10^4$

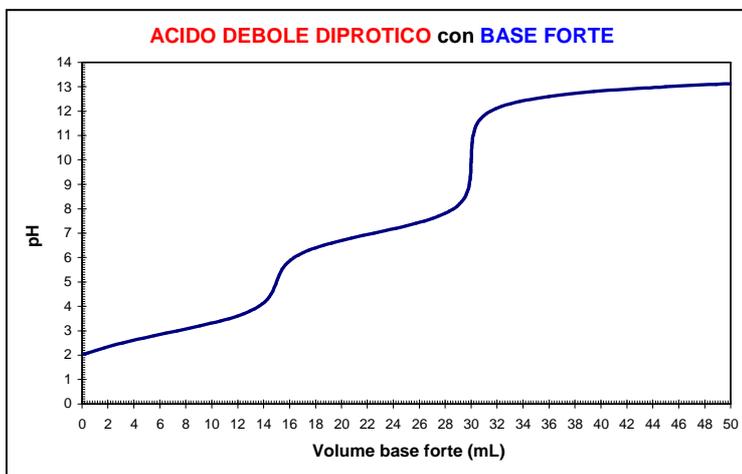
In questo caso durante la titolazione avvengono due reazioni in due stadi distinti, entrambi utilizzabili a fini analitici:



BASE FORTE	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume al 1° p.e.	15,0 mL
volume al 2° p.e.	30,0 mL
ACIDO DEBOLE DIPROTICO	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume	15,0 mL
K_{A1}	1,0E-3
K_{A2}	1,0E-8
$K_{A1} \times C_A$	1,0E-3
$K_{A2} \times C_A$	1,0E-8
$K_{A1} : K_{A2}$	1,0E+5



BASE FORTE	
concentrazione	1,0E-1 mol/L
volume al 1° p.e.	15,0 mL
volume al 2° p.e.	30,0 mL
ACIDO DEBOLE DIPROTICO	
concentrazione	1,0E-1 mol/L
volume	15,0 mL
K_{A1}	1,0E-3
K_{A2}	1,0E-7
$K_{A1} \times C_A$	1,0E-4
$K_{A2} \times C_A$	1,0E-8
$K_{A1} : K_{A2}$	1,0E+4



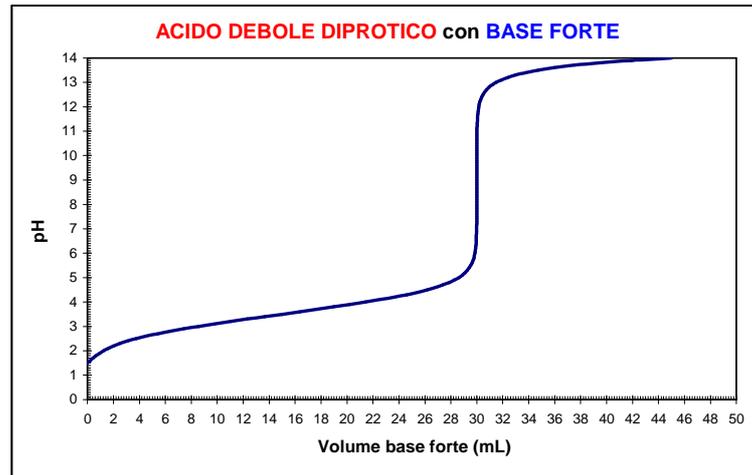
2° CASO Quando invece è rispettata solo la prima condizione e non la seconda, la reazione **NON** avviene a stadi e la curva di titolazione mostra solo un p.e. corrispondente alla somma totale della neutralizzazione di tutte le funzioni acide.

1. $K_{a1} \cdot C_a \geq 10^{-8}$ **Rispettata**
2. $K_{a2} \cdot C_a \geq 10^{-8}$ **Rispettata**
3. $K_{a1} / K_{a2} \leq 10^4$ **Non rispettata**

In questo caso durante la titolazione avviene una sola reazione utilizzabile a fini analitici:



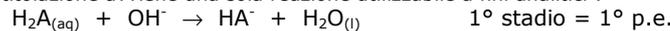
BASE FORTE	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume al 1° p.e.	15,0 mL
volume al 2° p.e.	30,0 mL
ACIDO DEBOLE DIPROTICO	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume	15,0 mL
K_{A1}	1,0E-3
K_{A2}	1,0E-4
$K_{A1} \times C_A$	1,0E-3
$K_{A2} \times C_A$	1,0E-4
$K_{A1} : K_{A2}$	1,0E+1



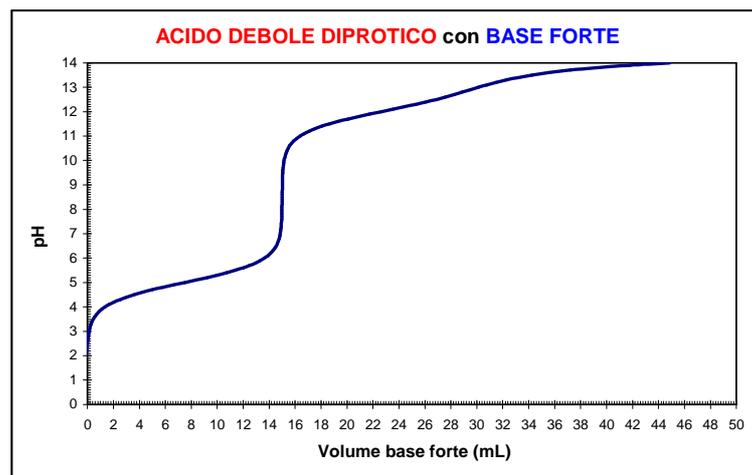
3° CASO Quando invece è rispettata la prima condizione solo per il primo equilibrio e **NON** per il secondo, la reazione **NON** avviene a stadi e la curva di titolazione mostra solo un p.e. corrispondente alla neutralizzazione della prima funzione acida.

1. $K_{a1} \cdot C_a \geq 10^{-8}$ **Rispettata**
2. $K_{a2} \cdot C_a \leq 10^{-8}$ **Non rispettata**
3. **Inutile verificare la terza condizione**

In questo caso durante la titolazione avviene una sola reazione utilizzabile a fini analitici :



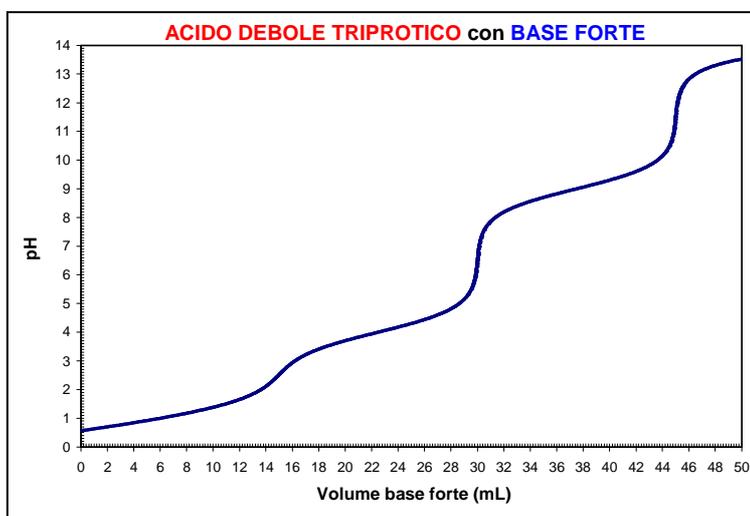
BASE FORTE	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume al 1° p.e.	15,0 mL
volume al 2° p.e.	30,0 mL
ACIDO DEBOLE DIPROTICO	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume	15,0 mL
K_{A1}	1,0E-5
K_{A2}	1,0E-12
$K_{A1} \times C_A$	1,0E-5
$K_{A2} \times C_A$	1,0E-12
$K_{A1} : K_{A2}$	1,0E+7



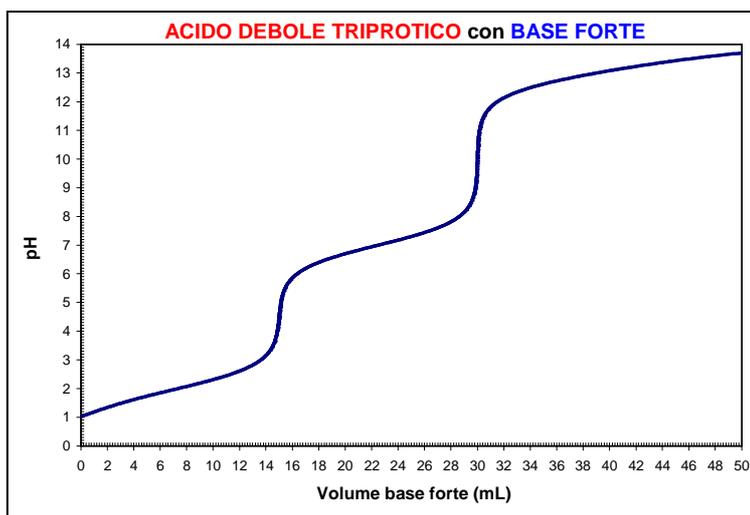
Curva di titolazione acido debole triprotico con base forte

Anche per un acido triprotico la forma della curva dipende sia dalla C_a che dalla K_a dell'acido; inoltre dipende dalla forza relativa delle varie funzioni acide, perciò valgono le stesse considerazioni già spiegate per l'acido debole diprotico.

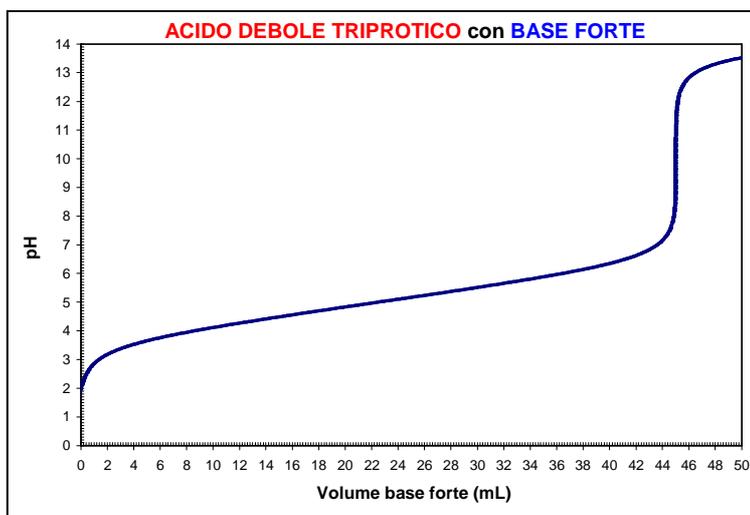
BASE FORTE	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume al 1° p.e.	15,0 mL
volume al 2° p.e.	30,0 mL
volume al 3° p.e.	45,0 mL
ACIDO DEBOLE TRIPROTICO	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume	15,0 mL
K_{A1}	1,0E-01
K_{A2}	1,0E-04
K_{A3}	1,0E-09
$K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot K_{A3}$	1E-14
$K_{A2} \cdot K_{A3}$	1,00E-13
$K_{A1} \times C_A$	1,0E-1
$K_{A2} \times C_A$	1,0E-4
$K_{A3} \times C_A$	1,0E-9
$K_{A1} : K_{A2}$	1,0E+3
$K_{A2} : K_{A3}$	1,0E+5



BASE FORTE	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume al 1° p.e.	15,0 mL
volume al 2° p.e.	30,0 mL
volume al 3° p.e.	45,0 mL
ACIDO DEBOLE TRIPROTICO	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume	15,0 mL
K_{A1}	1,0E-02
K_{A2}	1,0E-07
K_{A3}	1,0E-13
$K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot K_{A3}$	1E-22
$K_{A2} \cdot K_{A3}$	1,00E-20
$K_{A1} \times C_A$	1,0E-2
$K_{A2} \times C_A$	1,0E-7
$K_{A3} \times C_A$	1,0E-13
$K_{A1} : K_{A2}$	1,0E+5
$K_{A2} : K_{A3}$	1,0E+6



BASE FORTE	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume al 1° p.e.	15,0 mL
volume al 2° p.e.	30,0 mL
volume al 3° p.e.	45,0 mL
ACIDO DEBOLE TRIPROTICO	
concentrazione	1,0E+0 mol/L
volume	15,0 mL
K_{A1}	1,0E-04
K_{A2}	1,0E-05
K_{A3}	1,0E-06
$K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot K_{A3}$	1E-15
$K_{A2} \cdot K_{A3}$	1,00E-11
$K_{A1} \times C_A$	1,0E-4
$K_{A2} \times C_A$	1,0E-5
$K_{A3} \times C_A$	1,0E-6
$K_{A1} : K_{A2}$	1,0E+1
$K_{A2} : K_{A3}$	1,0E+1



Curve di titolazione di sali acidi e basici

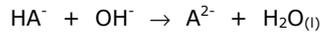
Un sale acido è uno ione anfotilo che può comportarsi sia da acido che da base.

Condizione di titolabilità per un sale acido

Un sale acido può essere titolato come acido utilizzando come titolante una base forte quando:

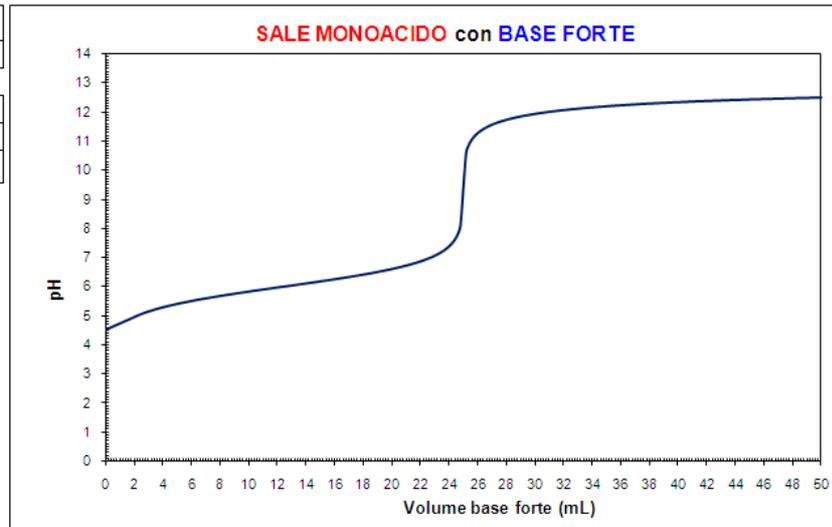
$$K_a \cdot C_a \geq 10^{-8}$$

In questo caso la reazione che avviene durante la titolazione è:



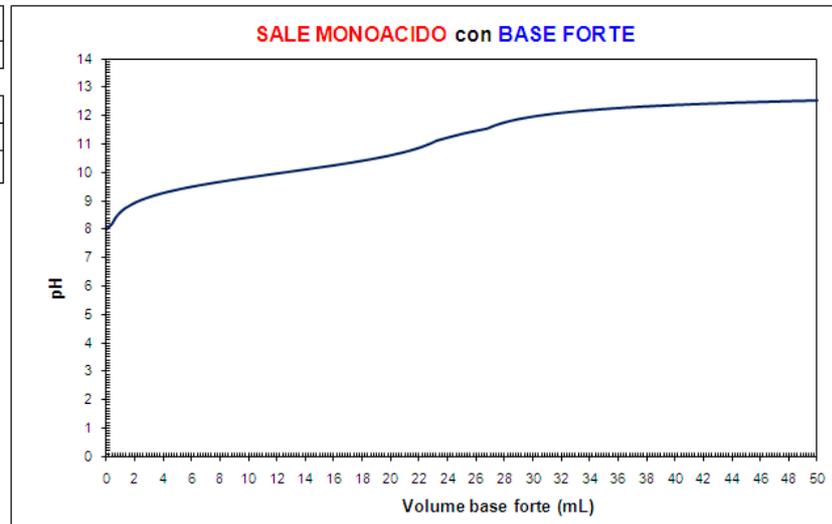
BASE FORTE	
concentrazione	1,0E-1 mol/L

SALE MONOACIDO	
concentrazione	1,0E-1 mol/L
volume	25,0 mL
K_{A1}	1,0E-3
K_{A2}	1,0E-6
K_{B1}	1,0E-8
$K_{A2} \times C_A$	1,0E-7



BASE FORTE	
concentrazione	1,0E-1 mol/L

SALE MONOACIDO	
concentrazione	1,0E-1 mol/L
volume	25,0 mL
K_{A1}	1,0E-6
K_{A2}	1,0E-10
K_{B1}	1,0E-4
$K_{A2} \times C_A$	1,0E-11



Condizione di titolabilità per un sale basico

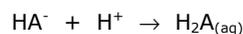
Se

$$K_a \cdot C_a < 10^{-8}$$

la titolazione come acido non è possibile, ma risulterà possibile la titolazione come base utilizzando come titolante un acido forte, in quanto:

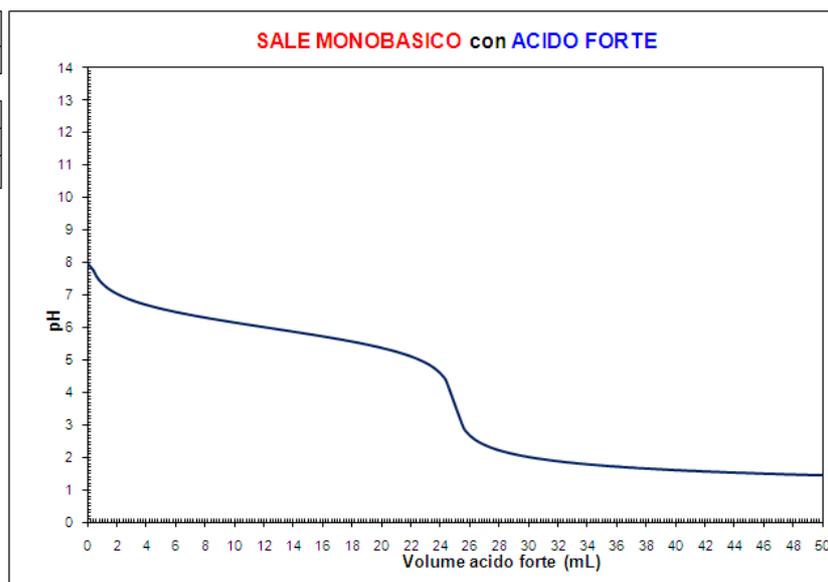
$$K_b \cdot C_b \geq 10^{-8}$$

La reazione che avviene durante la titolazione è:

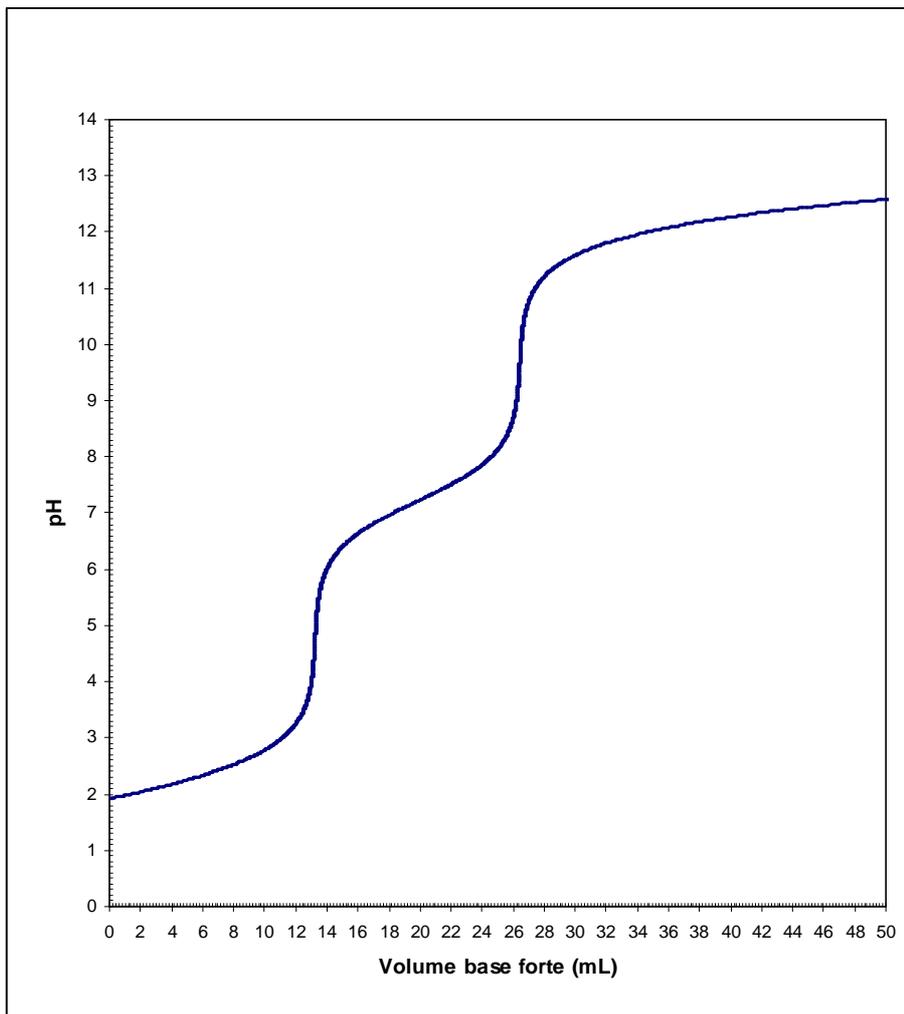


ACIDO FORTE		
concentrazione	1,0E-1	mol/L

SALE MONOBASICO		
concentrazione	1,0E-1	mol/L
volume	25,0	mL
K_w	1,0E-14	
K_{A1}	1,0E-6	
K_{B2}	1,0E-8	
K_{A2}	1,0E-10	
K_{B1}	1,0E-4	
$K_{B1} \times C_B$	1,0E-5	



1.3. COME SI RICAVA IL PUNTO DI FINE TITOLAZIONE SULLA CURVA DI TITOLAZIONE



Abbiamo in precedenza visto che, a seconda che siano o meno verificate le condizioni di titolabilità, nella curva di titolazione possono essere evidenziati più "salti di pH", ovvero quel tratto della curva in cui si verifica una grande variazione di pH per una piccola aggiunta della soluzione contenuta in buretta.

All'interno del "salto di pH" è compreso il punto equivalente della titolazione, definito anche, dal punto di vista operativo, quel punto in cui si verifica la massima variazione di pH per la più piccola aggiunta della soluzione contenuta in buretta.

Per ricavare graficamente il punto di fine titolazione sulla curva di titolazione esistono vari metodi, il più semplice dei quali consiste nel ridurre i tre tratti di curva in altrettanti tratti rettilinei e individuare il punto di massima pendenza nel tratto centrale.

Il procedimento da seguire per ciascuno dei "salti di pH" è il seguente:

- ◆ prolungare con linea retta i tre tratti della curva di titolazione,
- ◆ misurare la lunghezza del tratto rettilineo centrale AB ed individuare la sua metà, segnando il punto C sulla curva di titolazione: esso rappresenta il p.f.t.,
- ◆ proiettare il punto C con linea tratteggiata perpendicolare sull'asse delle ascisse e leggere sulla scala il volume di NaOH al p.f.t.,
- ◆ proiettare il punto C con linea tratteggiata perpendicolare sull'asse delle ordinate e leggere sulla scala il pH al p.f.t.

1.4. COME SI SCEGLIE L'INDICATORE ACIDO-BASE SULLA LA CURVA DI TITOLAZIONE

In generale il "salto di pH" può essere sfruttato dal punto di vista analitico per la scelta dell'indicatore acido – base quando:

- ◆ la variazione è di 2-3 unità di pH,
- ◆ la curva è sufficientemente ripida.

Quando viene evidenziato un solo "salto di pH" il problema di quale scegliere per individuare l'indicatore acido – base più adatto non sussiste .

Quando invece vengono evidenziati due o più salti per la scelta dell'indicatore viene di solito usato quello più ampio e più ripido rispetto agli altri.

Se due o più salti all'interno della stessa curva di titolazione presentano le stesse caratteristiche può essere scelto un indicatore per ciascuno di essi.

Esistono moltissimi indicatori acido – base, sia singoli che misti.

Le caratteristiche generali degli **indicatori acido – base singoli** sono:

- ◆ possiedono un intervallo di viraggio di 1-2 unità di pH,
- ◆ al di sotto del limite minimo di pH di viraggio sono presenti nella loro forma acida avente colore A,
- ◆ al di sopra del limite massimo di pH di viraggio sono presenti nella loro forma basica avente colore B,
- ◆ all'interno dell'intervallo di pH di viraggio assumono tutte le gradazioni intermedie di colore fra A e B.

Questi indicatori sono adatti per rilevare, con il loro cambiamento di colore, punti di fine titolazione che si trovano all'interno di "salti di pH" di almeno 2-3 unità di pH e sufficientemente ripidi.

Quando invece i salti sono molto più ristretti e non eccessivamente ripidi, è consigliabile ricorrere agli **indicatori acido – base misti**, ovvero un miscuglio di due indicatori aventi le seguenti un intervallo di viraggio molto più ristretto di quelli singoli (minore di 1 unità di pH) e colori della forma acida e basica somma dei colori degli indicatori singoli da cui sono composti.

Gli indicatori acido – base più comuni sono:

INDICATORI ACIDO-BASE SINGOLI				
Indicatore	Colore acido	Intervallo di pH di viraggio	Colore basico	Preparazione
Metilarancio	rosso	3,1 – 4,4	giallo	0,1% in etanolo + acqua 1:4
Verde di bromocresolo	giallo	3,8 – 5,4	blu	0,04% in etanolo
Rosso metile	rosso	4,4 – 6,1	giallo	0,1% in etanolo
Fenolftaleina	incolore	8,2 – 9,8	rosa intenso	1% in etanolo
Timolftaleina	incolore	9,3 – 10,5	blu	0,1% in etanolo

INDICATORI ACIDO-BASE MISTI			
Composizione	Colore acido	Intervallo di pH di viraggio	Colore basico
Verde di bromocresolo + Rosso metile (3:2)	arancio	4,2 – 4,7	blu - verde
Fenolftaleina + Timolftaleina (1:1)	incolore	9,8 – 10,1	viola

Operativamente il cambiamento, cioè il viraggio di colore di un indicatore, sia esso singolo o misto, viene preso come segue:

- ◆ **per gli indicatori che possiedono due forme colorate, all'ultimo cambiamento di colore.**
Esempio: in una titolazione che parte da pH acido, il colore del **Rosso metile** varia da rosso a giallo, passando per varie tonalità di arancio intermedie; il viraggio viene preso all'ultimo cambiamento di colore giallo. In una titolazione che parte da pH basico, il colore del Rosso metile varia da giallo a rosso, passando per varie tonalità di arancio intermedie; il viraggio viene preso all'ultimo cambiamento di colore rosso.
Questi indicatori possono perciò essere usati in entrambi i sensi di viraggio.
- ◆ **per gli indicatori che possiedono una forma incolore e l'altra colorata, al primo cambiamento di colore.**
Esempio: in una titolazione che parte da pH acido, il colore della Fenolftaleina varia da incolore a rosa intenso, passando per varie tonalità di rosa intermedie; il viraggio viene preso al primo apparire della colorazione rosa. È sconsigliabile utilizzare questo tipo di indicatori in una titolazione inversa, cioè passando dalla forma colorata a quella incolore, perché l'occhio umano è molto meno sensibile a questo tipo di cambiamento.

Una volta individuato il punto di fine titolazione sulla curva di titolazione, la scelta dell'indicatore acido – base più adatto si esegue facendo sì che

- ◆ l'ultimo cambiamento di colore si avvicini il più possibile al volume e/o al pH corrispondente al p.f.t. per gli indicatori che possiedono due forme colorate,
- ◆ il primo cambiamento di colore si avvicini il più possibile al volume e/o al pH corrispondente al p.f.t. per gli indicatori che possiedono una forma incolore e l'altra colorata.

Se il cambiamento di avviene lontano dal p.f.t. si commette un **errore di titolazione**.

Si disegna perciò sulla curva di titolazione l'intervallo di viraggio di vari indicatori e si analizza quale è il migliore.

Vediamo alcuni esempi.

