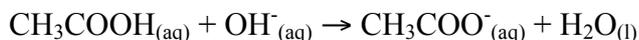


2. Titolazione di un acido debole con una base forte : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})}$

(a cura di Giuliano Moretti)

La titolazione è descritta dalla seguente reazione



Titoliamo 15,0 mL di una soluzione di $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ con una soluzione di $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 0,100 M allo scopo di determinare il titolo dell'acido.

Apparato sperimentale

Per la determinazione del punto equivalente, alla soluzione di 15,0 mL di $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ da titolare aggiungiamo due gocce di soluzione di indicatore fenoltaleina. Con una buretta graduata aggiungiamo goccia a goccia la soluzione di $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 0,100 M al beaker contenente la soluzione di $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$. Il beaker è sistemato sopra un agitatore magnetico. La soluzione è agitata per mezzo di un'ancoretta magnetica. Si tenga presente che in 2 gocce equivalgono a circa 0,10 mL, quindi la precisione con cui misuriamo il volume aggiunto con la buretta è di una goccia, cioè circa 0,05 mL.

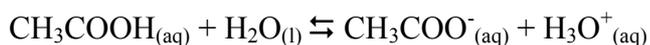
Curva di titolazione

Per disegnare la curva di titolazione, cioè la curva che descrive come cambia il pH della soluzione in funzione del volume di $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ aggiunto, assumiamo che la concentrazione dell'acido acetico sia $C_a^0 = 0,100$ M.

(Ricordiamo che dimensionalmente per la molarità vale la relazione $\text{M} \equiv \text{mol L}^{-1} \equiv \text{mmol mL}^{-1}$.)

A) Calcolo del pH iniziale

Le specie presenti in soluzione sono legate dal seguente equilibrio:



la cui costante di equilibrio, a temperatura ambiente, vale

$$K_a = 1,80 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

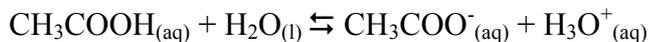
con buona approssimazione si può assumere che

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]; [\text{CH}_3\text{COOH}] = (C_a^0 - [\text{H}_3\text{O}^+]) \approx C_a^0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a^0} = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{M}; \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,87.$$

B) Calcolo del pH della soluzione prima del punto equivalente

Notiamo che le soluzioni che si formano, ad ogni aggiunta della base, vengono indicate con il nome di soluzioni tampone; in effetti dopo ogni aggiunta di base - prima del punto di equivalenza - nella soluzione le specie $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ sono legate dall'equilibrio



la cui costante di equilibrio, a temperatura ambiente, vale

$$K_a = 1,80 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Le concentrazioni delle specie in equilibrio sono

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a = \frac{[(1,50 - V \cdot 0,100) / (15,0 + V)]}{\text{---}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s = \frac{[V \cdot 0,100 / (15,0 + V)]}{\text{---}}$$

Da questi dati si ricava l'espressione con cui si calcola il pH della soluzione tampone

$$K_a = 1,80 \cdot 10^{-5} = C_s [\text{H}_3\text{O}^+] / C_a$$

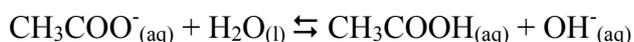
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a / C_s$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p} K_a + \log C_s / C_a .$$

C) Calcolo del pH della soluzione al punto equivalente

Al punto equivalente abbiamo una soluzione acquosa di acetato di sodio. Si noti che una soluzione di cloruro di sodio, ottenuta dalla titolazione acido forte $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ con una base forte $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ né il catione sodio né l'anione cloruro hanno la tendenza a reagire con l'acqua. Al contrario reagiscono con l'acqua sia anioni provenienti da acidi deboli sia cationi provenienti da basi deboli per formare, rispettivamente, l'acido debole e la base debole da cui derivano (**reazioni di idrolisi**).

In una soluzione di acetato di sodio l'anione acetato - la base coniugata dell'acido debole acido acetico - subisce la *reazione di idrolisi* formando l'acido debole e liberando ioni $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$:



Per la costante d'equilibrio (costante d'idrolisi basica) possiamo scrivere:

$$K_b = K_i = K_w / K_a = 5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s^0}$$

infatti con buona approssimazione si può assumere che

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (C_s^0 - [\text{OH}^-]) \approx C_s^0 = (1,50 \text{ mmol} / 30,0 \text{ mL}) = 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{OH}^-]$$

Possiamo quindi calcolare il pH della soluzione (pH di una soluzione in cui il sale che subisce idrolisi basica):

$[\text{OH}^-] = \sqrt{(K_w / K_a) C_s^0} = 5,20 \cdot 10^{-6}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1,92 \cdot 10^{-9}$ e quindi $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,72$.

D) Calcolo del pH della soluzione dopo il punto equivalente il pH

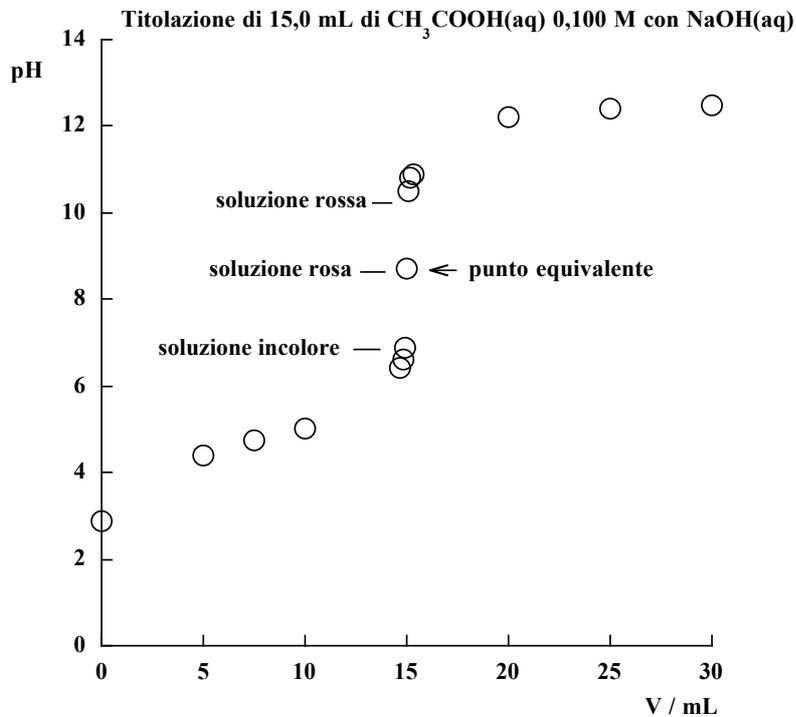
Il pH è determinato dal volume della base forte aggiunto in eccesso rispetto al volume necessario per raggiungere il punto equivalente:

$$[\text{OH}^-] = [(V \cdot 0,100 - 1,50) / (15,0 + V)]; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-]; \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Calcoli

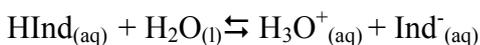
V/mL NaOH _(aq) 0,100M	$[\text{H}_3\text{O}^+] / \text{M}$	$[\text{OH}^-] / \text{M}$	pH
0	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-10}$	2,87
5,00	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$2,72 \cdot 10^{-10}$	4,40
7,50	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-10}$	4,74
10,0	$0,900 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	5,00
14,7	$0,367 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-8}$	6,43
14,8	$0,243 \cdot 10^{-6}$	$4,12 \cdot 10^{-8}$	6,61
14,9	$0,120 \cdot 10^{-6}$	$8,28 \cdot 10^{-8}$	6,90
15,0	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$5,20 \cdot 10^{-6}$	8,72
15,1	$3,01 \cdot 10^{-11}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	10,5
15,2	$1,51 \cdot 10^{-11}$	$6,62 \cdot 10^{-4}$	10,8
15,3	$1,01 \cdot 10^{-11}$	$9,90 \cdot 10^{-4}$	10,9
20,0	$7,00 \cdot 10^{-13}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	12,2
25,0	$4,00 \cdot 10^{-13}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	12,4
30,0	$3,00 \cdot 10^{-13}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$	12,5

Curva di titolazione



Nella soluzione da titolare abbiamo aggiunto alcune gocce di un appropriato indicatore.

Per la titolazione di acido acetico con idrossido di sodio utilizziamo come indicatore la fenolftaleina, un acido debole di natura organica per il quale si ha



$$K_a \approx 10^{-9} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{-\text{pH}} \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

la specie Ind^- è di colore rosso mentre la specie HInd è incolore.

L'occhio umano percepisce un colore netto quando la concentrazione delle specie colorate sono nel rapporto 1 a 10 oppure 10 a 1, cioè:

$$\text{soluzione incolore} \quad [\text{HInd}] \geq 10 [\text{Ind}^-] \quad \text{cioè} \quad \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{(\text{pH}-9)} \leq 0,10$$

$$\text{soluzione di colore rosso} \quad [\text{Ind}^-] \geq 10 [\text{HInd}] \quad \text{cioè} \quad \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{(\text{pH}-9)} \geq 10$$

Nella tabella seguente si riportano i dati importanti relativi alla curva di titolazione nella vicinanza del punto di viraggio dell'indicatore (nel nostro esempio $V=15,0$ mL rappresenta il volume di base da aggiungere per determinare esattamente il punto equivalente).

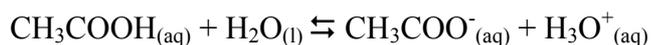
V/mL	pH	[Ind ⁻]/[HInd]	Colore della soluzione	Errore relativo % ^(*)
14,7	6,43	0,003	incolore	2
14,8	6,61	0,004	incolore	1,3
14,9	6,90	0,008	incolore	0,7
15,0	8,70	0,50	rosa	0
15,1	10,5	31,6	rossa	0,7
15,2	10,8	63,1	rossa	1,3
15,3	10,9	79,4	rossa	2

^(*) errore relativo % = $(|11,50 - V \cdot 0,100| / 11,50) \cdot 100$

L'errore commesso in una titolazione acido debole – base forte è legato essenzialmente alla difficoltà di cogliere il punto di viraggio dell'indicatore, ed è stimato dell'ordine dell'1% (una goccia di soluzione titolante equivale a circa 0,05 mL).

Meccanismo di azione di una soluzione tampone

Una soluzione contenente acido acetico ed il suo sale acetato di sodio deve essere sempre rispettato l'equilibrio



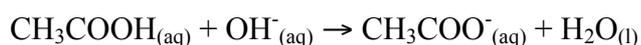
Il pH della soluzione si calcola a partire dalla relazione

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot C_a / C_s$$

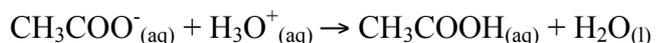
essendo $C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ e $C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

Tale soluzione è detta soluzione tampone in quanto il suo pH varia molto poco in seguito a piccole ma non trascurabili aggiunte di acidi e basi forti.

Se a tale soluzione aggiungiamo una base forte, l'acido disponibile neutralizza la base aggiunta secondo la reazione



Nel caso di aggiunta di un acido forte la neutralizzazione avviene tramite la reazione dell'anione acetato con l'acido forte secondo la reazione



Il pH di tali soluzione si calcola quindi a partire dalle seguenti equazioni :

1) Aggiunta di V_B mL di soluzione di $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ contenente C_B mmol/mL (C_B molare) a V mL di soluzione tampone

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \left[\frac{(C_a V - C_B V_B)}{(C_s V + C_B V_B)} \right]$$

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

il volume totale di soluzione sarà uguale a $(V + V_B)$.

2) Aggiunta di V_A mL di soluzione di $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ contenente C_A mmol/mL (C_A molare) a V mL di soluzione tampone

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \left[\frac{(C_a V + C_A V_A)}{(C_s V - C_A V_A)} \right]$$

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

il volume totale di soluzione sarà uguale a $(V + V_A)$.

La curva di titolazione mostra chiaramente che la soluzione tampone presenta la sua massima efficacia quando $C_a = C_s$ a cui corrisponde $\text{pH} = -\log K_a = \text{p}K_a$.

Esercizio 1. Costruire la curva di titolazione di 15,0 mL una soluzione 0,100 M di $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ con una soluzione di $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 0,100 M. Quale valore di K_a deve avere un possibile indicatore per poter essere utilizzato nella determinazione il punto equivalente della titolazione. (Cercare il valore di K_b per $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ nel libro di testo.)

Esercizio 2. Descrivere il meccanismo d'azione di un tampone preparato utilizzando $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ e $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$. Determinate il pH relativo al massimo potere tampone.

Esercizio 3. Determinare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo 3,45 g di $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$ in 250 mL di acqua.