

Corso di Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica
Prof. R. Centore

Dispensa: Titolazioni acido-base

Prima versione: Settembre 1996; versione aggiornata: Gennaio 2012

1. Generalità sulle titolazioni

Una titolazione è una tecnica analitica che consente di determinare la concentrazione di una soluzione attraverso operazioni di misura di volumi (analisi volumetrica). La titolazione si basa su una reazione chimica tra due sostanze in soluzione, A e X. La soluzione della sostanza A (titolante) sia a concentrazione nota, mentre la soluzione della sostanza X (titolando) sia a concentrazione incognita (da determinare). La titolazione si basa sulla misura del volume di soluzione titolante che contiene un ammontare di A esattamente equivalente, dal punto di vista stechiometrico, all'ammontare di X contenuto in un volume noto di soluzione titolanda. Supponiamo che la reazione tra le sostanze A e X sia schematizzabile come



con a e x coefficienti stechiometrici. Siano c_A e c_X le concentrazioni molari delle due soluzioni, c_A essendo nota e c_X essendo incognita.

Preleviamo ora un volume noto di soluzione titolanda, sia esso v_X^0 , ed ad esso, eventualmente diluito con un opportuno solvente, aggiungiamo volumi crescenti, misurati, v_A di soluzione titolante. Avverrà la reazione (1). Supponiamo, poi, di disporre di un sistema, detto **indicatore**, in grado di evidenziare l'istante in cui abbiamo aggiunto alla soluzione titolanda un volume di soluzione titolante che contiene un numero di moli di titolante, $v_A \cdot c_A$ esattamente uguale, dal punto di vista stechiometrico, alle moli di titolando presenti nel nostro sistema, $v_X^0 \cdot c_X$ cioè l'istante, detto **punto equivalente della titolazione**, in cui vale la relazione

$$v_A \cdot c_A = \frac{x}{a} v_X^0 \cdot c_X \quad (2)$$

In questo caso, dalla (2), è possibile ricavare l'incognita c_X . In definitiva, tale tecnica consente di determinare la concentrazione incognita attraverso misure di volume. Sulla base di questa descrizione, sia pure estremamente schematica della titolazione, è possibile già definire alcune caratteristiche che la reazione (1) deve avere perché la si possa utilizzare in una titolazione. Anzitutto deve essere una reazione rapida, nel senso che aggiungendo il titolante dalla buretta, questo deve subito reagire con il titolando; la reazione, inoltre, deve essere unica, nel senso che il composto A che viene aggiunto, e della cui soluzione si misura il volume via via aggiunto al titolando, deve reagire con X e solo con esso, altrimenti il numero di moli di A non è in relazione diretta con il numero di moli di X presenti nel volume noto di titolando prelevato inizialmente; la reazione tra i due deve, inoltre, essere per quanto possibile quantitativa; infine, ma non da ultimo, deve poter esistere, per la reazione considerata, un opportuno sistema indicatore. Soddisfano questo requisito alcune reazioni del tipo acido-base, di ossidoriduzione, di precipitazione e alcune reazioni di complessazione. Conseguentemente, avremo titolazioni acido-base, titolazioni redox, titolazioni di precipitazione e di complessazione.

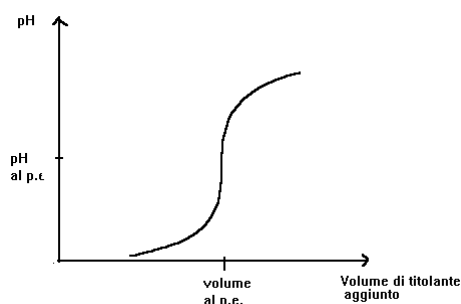
2. Dove nasce l'errore di titolazione

Nella equazione (2), che vale al punto equivalente della titolazione e solo in esso, le grandezze v_A , c_A , x , a , v_X^0 sono note, c_X essendo l'unica incognita. Essa può quindi essere determinata, eventualmente con il suo errore, una volta che sia noto l'errore sulle altre grandezze che figurano nella (2). Il concetto di errore di titolazione, però, è differente ed ha un significato chimico più profondo. Infatti, l'applicazione della (2) si basa sull'ipotesi che l'aggiunta di titolante dalla buretta sia terminata proprio al punto equivalente, cioè quando vale la (2), ovvero sull'ipotesi che il sistema indicatore che noi usiamo sia assolutamente accurato. Ciò, evidentemente, non si verifica mai. In pratica, il sistema indicatore che viene usato comporta sempre un certo errore. In altre parole, l'istante in cui noi terminiamo l'aggiunta di titolante, e che viene detto **punto finale** della titolazione, non coincide con il punto equivalente, sicché il volume del punto finale e quello del punto equivalente non coincidono. L'errore di titolazione nasce proprio da questo fatto, cioè dal fatto che quando noi terminiamo l'aggiunta del titolante dalla buretta, abbiamo aggiunto in realtà un volume un po' più grande o un po' più piccolo di quello del punto equivalente, con il che l'applicazione della

(2) porta a sovrastimare o a sottostimare rispettivamente, la concentrazione incognita del titolando. La **chimica analitica** si occupa della ricerca delle condizioni opportune per eseguire l'analisi, cioè delle condizioni in cui l'errore di titolazione così definito viene ad essere inferiore e trascurabile rispetto all'errore, di tipo massimo, connesso alla misura dei volumi di titolante e titolando con la massima accuratezza disponibile in laboratorio (ad es. con una buretta); quando ciò succede, l'errore di titolazione connesso alla chimica del processo è trascurabile ed il metodo è applicabile. Solo in questo caso, evidentemente, ha senso ricavare l'errore su c_X attraverso la propagazione dell'errore (o se si vuole la regola delle cifre significative) applicata alla (2) tenendo presente l'errore (massimo) su c_A e gli errori nella misura dei volumi con la buretta (± 0.05 mL).

3. Titolazioni acido-base

In una titolazione acido-base, le sostanze A e X della reazione (1) sono un acido e una base, e la reazione chimica è quindi una reazione di neutralizzazione. Se titoliamo un acido, X , con una base, A , all'inizio abbiamo una soluzione dell'acido, al punto equivalente abbiamo la neutralizzazione dei due, quindi abbiamo una soluzione del sale, e dopo il punto equivalente, se continuiamo ad aggiungere soluzione della base, abbiamo, sostanzialmente, una soluzione della base. E' abbastanza evidente che durante la titolazione si hanno variazioni del pH della soluzione; quindi **il corso della titolazione può essere seguito attraverso misure di pH** . Il sistema indicatore da usare in una titolazione acido-base sarà pertanto un sistema sensibile al pH (**indicatore di pH**). E' opportuno ricordare che, sebbene al punto equivalente di una titolazione acido-base sia avvenuta la neutralizzazione dell'acido con la base con formazione del sale, il pH risultante è neutro **solo** se il sale non dà idrolisi apprezzabile. La possibilità di eseguire con successo una titolazione acido-base si basa sul fatto che, in corrispondenza del punto equivalente della titolazione, si osserva spesso un brusco salto di pH della soluzione, di varie unità; ciò accade perché, al punto equivalente, come si può dimostrare rigorosamente, la capacità tamponante del sistema, che può essere definita come la derivata della concentrazione di titolante aggiunto rispetto al pH , è minima. In altre parole, la curva di titolazione, cioè la curva che riporta il pH della soluzione risultante in funzione del volume di titolante aggiunto, presenta un punto di flesso più o meno pronunciato in corrispondenza del punto equivalente (infatti un punto di flesso della curva di titolazione significa che la derivata seconda è nulla, quindi che la derivata prima, la capacità tamponante in questo caso, è minima o massima).



Pertanto, anche se si commette un certo errore nella misura del pH del punto finale, rispetto a quello del punto equivalente, il corrispondente errore sul volume è molto più piccolo, dato che la pendenza della curva $pH=f(v_t)$ è molto alta; conseguentemente è piccolo anche l'errore su c_X , perché l'errore sulla concentrazione, dalla (2), dipende essenzialmente da v_A . Ovviamente, quanto maggiore è la pendenza della curva, cioè quanto più pronunciato è il flesso, tanto migliori saranno le condizioni per l'analisi, nel senso che a parità di errore nella misura del pH del punto equivalente tanto più basso sarà l'errore sul volume del punto equivalente, che è poi, di fatto, la grandezza usata nella (2) per ricavare c_X . Evidentemente, le caratteristiche della curva di titolazione, cioè quanto sia pronunciato il punto di flesso nell'intorno del punto equivalente, dipendono dalle caratteristiche chimiche del sistema (costanti di dissociazione dell'acido o della base) e dalla loro concentrazione. In particolare,

l'accuratezza della determinazione aumenta all'aumentare della forza dell'acido (o della base) e della sua concentrazione. Una condizione limite (vedi Ciavatta, *Lezioni di Chimica Analitica*) per la determinazione di protoliti con errore entro $\pm 0.1\%$, se l'errore sul pH è non maggiore di 0.4 unità attorno al pH del punto equivalente, è

$$K_a C \geq 10^{-8}$$

4. Indicatori di pH

In una titolazione acido-base, in sostanza, si misura il pH della soluzione risultante in funzione del volume di titolante aggiunto, terminando l'aggiunta di titolante quando il pH della soluzione raggiunge il pH del punto equivalente. In realtà, non è necessario misurare il pH in modo continuo, ovvero ad ogni aggiunta di titolante; è sufficiente disporre solo di un sistema che avverta quando si è raggiunto il pH del punto equivalente. A tale scopo, giova osservare che, sebbene la concentrazione della soluzione di titolando non sia conosciuta esattamente, tuttavia è sufficiente conoscerne l'ordine di grandezza per poter già fare una stima del pH del punto equivalente corretta entro meno di una unità di pH . Pertanto, si può dire che il pH del punto equivalente di una titolazione acido-base può facilmente essere stimato *a priori*. È necessario quindi solo poter disporre di un sistema che avverta quando nella soluzione si è raggiunto tale pH . Questo sistema è rappresentato, tradizionalmente, dall'indicatore di pH o indicatore acido-base.

Un indicatore di pH è costituito da una coppia acido-base, $a-b$, in cui l'acido e la base coniugata hanno differenti colori (indicatori bicolori) o una almeno delle due forme è colorata (indicatore monocolori). L'equilibrio protolitico dell'indicatore (bicolore) in acqua è

da cui

ovvero

$$\begin{aligned} \log [H_3O^+] &= \log K_i + \log \frac{[a]}{[b]} \\ -\log [H_3O^+] &= -\log K_i + \log \frac{[b]}{[a]} \end{aligned}$$

da cui

Vediamo ora di capire, o meglio di fare una stima, dell'intervallo di pH necessario perché il colore della soluzione cambi da quello "acido" a quello "basico" o viceversa. A tale scopo, supponiamo che il colore acido non sia più apprezzabile quando solo la concentrazione di forma basica sia almeno dieci volte maggiore di quella della forma acida

$$\frac{[b]}{[a]} \geq 10 \Leftrightarrow \text{si percepisce solo il colore della forma basica (3)}$$

Introducendo la disuguaglianza (3) nella (2), si ha

$$pH \geq pK_i + 1 \quad (4)$$

Quindi, per $pH \geq pK_i + 1$, il colore della soluzione è quello della forma basica. Analogamente, supponiamo che il colore della forma basica non si apprezzi più quando la concentrazione della forma acida è almeno dieci volte maggiore di quella della forma basica

$$\frac{[b]}{[a]} \leq \frac{1}{10} \Leftrightarrow \text{si percepisce solo il colore della forma acida (5)}$$

Sostituendo la disuguaglianza (5) nella (2) si ha

$$pH \leq pK_i - 1 \quad (6)$$

Quindi, per $pH \leq pK_i - 1$, il colore della soluzione è quello della forma acida.

In sostanza, quindi, nelle condizioni enunciate, il colore di una soluzione contenente l'indicatore bicolore (a,b) cambia tono in un campo di pH di due unità che giace simmetricamente attorno al valore di pK dell'indicatore. Il pK dell'indicatore si dice anche esponente dell'indicatore, e

l'intervallo ($pK-1, pK+1$) si chiama **intervallo di viraggio** dell'indicatore. Si dice, allora, che l'indicatore ha un intervallo di viraggio di due unità di pH . Si noti, comunque, che dal punto di vista teorico, l'intervallo di viraggio non ha alcun significato; esso rappresenta comunque una grandezza soggetta a variazione da parte di differenti sperimentatori. Così, ad esempio, solo se l'occhio dello sperimentatore è ugualmente sensibile al colore della forma acida e a quello della forma basica l'intervallo di viraggio sarà simmetrico rispetto al pK . In sostanza, quindi, nel caso di un indicatore bicolore, il colore della soluzione è determinato dal rapporto

$$\frac{[b]}{[a]}$$

Questo rapporto, come si è visto, dipende dal pH ; esso, comunque, essendo il rapporto tra due concentrazioni di equilibrio dell'acido e della base coniugata, non dipende dalla concentrazione totale dell'indicatore. Pertanto, anche l'intervallo di viraggio dell'indicatore bicolore non dipende dalla quantità di indicatore che si usa. Nel caso invece di un indicatore monocromatico, in cui una sola delle due forme è colorata (p.es. fenolftaleina), il colore della soluzione dipende dalla concentrazione della sola specie colorata ($[b]$ nel caso della fenolftaleina) E' evidente che la concentrazione all'equilibrio di b dipende dal pH ma anche dalla concentrazione totale di indicatore che si usa; pertanto anche l'intervallo di viraggio, in questo caso, dipenderà dalla concentrazione di indicatore che si usa. Così, se per una data concentrazione di fenolftaleina il colore rosa compare a $pH=9$, con una concentrazione 10 volte maggiore la stessa intensità di colore si osserverà a $pH=8$.

5. Preparazione della soluzione madre

Si è detto, in un paragrafo precedente, che la titolazione consente di determinare la concentrazione incognita di una soluzione (titolando) da misure di volume (di titolando e di titolante). Tuttavia, per poter applicare la (2), è necessario conoscere c_A , cioè la concentrazione del titolante. Questa, ovviamente, può a sua volta essere determinata per titolazione con una soluzione che, a sua volta, deve avere concentrazione nota. Si capisce bene, quindi, che ad un certo punto è necessario effettuare una titolazione usando, come titolante, una soluzione la cui concentrazione sia nota accuratamente non attraverso una titolazione ma in altro modo. Tale soluzione si dice **soluzione madre**, e la sostanza che essa contiene si dice **sostanza madre** o **standard primario**. Tipicamente, una soluzione madre viene preparata per pesata (alla bilancia analitica) della sostanza madre e successiva diluizione in matraccio tarato. Usando una bilancia analitica (errore di $\pm 0.1\text{mg}$) ed un matraccio tarato da 200 mL (errore $\pm 0.3\text{ mL}$) sappiamo che la concentrazione può essere determinata con errore relativo di $\pm 0.1\%$, quindi con grande accuratezza (errore assoluto di ± 0.0001 su una soluzione 0.1000 M). Perché ciò possa realmente accadere, tuttavia, la sostanza madre deve avere certi requisiti, come ad esempio

- a) elevata purezza;
- b) possibilità di essere pesata accuratamente (quindi, ad esempio, non deve essere igroscopica).

La sostanza, inoltre, deve avere caratteristiche chimiche che rendano la sua titolazione eseguibile in modo accurato (errore di titolazione basso). Quando tutti questi requisiti sono soddisfatti la sostanza è effettivamente una sostanza madre. Le analisi per titolazioni acido-base si suddividono in **acidimetria** e **alcalimetria**. La acidimetria è la determinazione del contenuto in alcali di un campione, e si effettua disponendo di una soluzione a titolo noto di un acido forte (titolante), di solito acido cloridrico; la alcalimetria, invece, è la determinazione del contenuto in acidi di un campione, e si effettua usando una soluzione a titolo noto di una base forte (titolante), di solito idrossido di sodio. La operazione attraverso la quale viene stabilito il titolo, cioè l'esatta concentrazione della soluzione di titolante, viene detta **standardizzazione**. E' evidente che nel caso della acidimetria, che è quello che noi considereremo, la sostanza madre necessaria per standardizzare il titolante, cioè la soluzione di HCl, sarà una base. Una delle sostanze madri più usate per standardizzare soluzioni di acido cloridrico è il bicarbonato di potassio KHCO_3 .

In questo caso, al punto equivalente si ha una soluzione di acido carbonico, e quindi ci si deve aspettare un pH acido. Si può calcolare che per concentrazioni di bicarbonato dell'ordine di 0.1 M il pH del punto equivalente cade intorno a 5. L'indicatore adatto è il verde di bromocresolo (viraggio

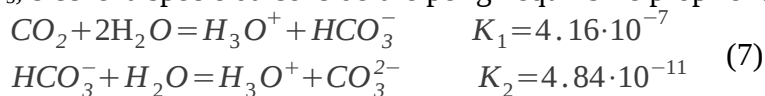
dal giallo al blu tra pH 4.0 e 5.6). L'accuratezza della determinazione è grandemente migliorata se, arrivati al punto finale, viene scacciata la CO_2 formatasi a seguito della neutralizzazione dell'acido. Infatti, la CO_2 formatasi in seguito alla neutralizzazione del bicarbonato non ci serve e può essere eliminata; la sua presenza nel sistema, anzi, è dannosa, perché, trattandosi di un acido, può falsare il viraggio dell'indicatore, determinando quindi un maggiore errore di titolazione. È chiaro che questo capita sempre, quando la reazione di neutralizzazione porta ad un prodotto che può dare idrolisi; tuttavia, non sempre tale prodotto può essere allontanato dal sistema di reazione. Quando ciò può farsi, come nel caso in esame, la determinazione è molto più accurata.

Così, ad esempio, la titolazione dell'acetato ($K_b \approx 10^{-9}$) con acido forte, per esempio titolazione di acetato di sodio con acido cloridrico, dà un grande errore di titolazione perché, quando quasi tutto lo ione acetato è stato neutralizzato, si è formato acido acetico che è un acido abbastanza forte ($K_a \approx 10^{-5}$) da far virare l'indicatore prima che tutto l'acetato venga titolato.

Al contrario, la titolazione di acido acetico ($K_a \approx 10^{-5}$) con base forte, NaOH, è accurata perché quando quasi tutto l'acido è stato titolato, la base che si è formata, lo ione acetato, è troppo debole ($K_b \approx 10^{-9}$) per influenzare significativamente il pH e quindi il viraggio dell'indicatore. In definitiva, l'errore di titolazione è tanto più basso quanto maggiore è la forza del protolita che viene titolato. Ciò proprio perché, in tal modo, poco prima del punto equivalente, cioè quando la concentrazione della forma coniugata del protolita da titolare è alta, la sua influenza sul viraggio è bassa, trattandosi di protolita debole, in quanto coniugato di uno forte.

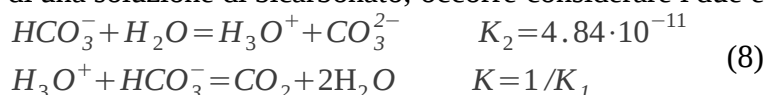
Sistema $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$: calcolo di equilibri protolitici

Occorre tenere presente che, a P e T ambienti, meno dell'1 % della CO_2 totale presente in soluzione si trasforma in H_2CO_3 , sicché la specie da considerare per gli equilibri è proprio la CO_2 .

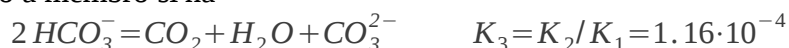


Il calcolo del pH di una soluzione di CO_2 , per esempio 0.1 M, si fa considerando separatamente i due equilibri, dato che le due costanti differiscono di 4 ordini di grandezza. Il risultato è $pH = 3.7$.

Per il calcolo del pH di una soluzione di bicarbonato, occorre considerare i due equilibri



Sommando membro a membro si ha



Si calcolano, applicando questo equilibrio, le concentrazioni di CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Conoscendo queste concentrazioni si può calcolare la concentrazione di H_3O^+ e quindi il pH , applicando uno qualsiasi dei due equilibri (7).