

Titolazioni acido-base

Analisi volumetrica e titolazioni

Alcune nozioni di base

Nell'**analisi volumetrica** la concentrazione incognita di un composto (analita) viene determinata mediante **titolazione**, cioè mediante aggiunta di un volume noto di una soluzione di reattivo a concentrazione nota, il titolante, che reagisce quantitativamente con l'analita in esame.

Il punto FINALE della titolazione al quale vengono interrotte le aggiunte di titolante, è caratterizzato da un cambiamento improvviso di una proprietà fisica o chimica della soluzione e *deve essere il più possibile vicino al punto di EQUIVALENZA*, cioè al punto al quale si sarebbe pervenuti dopo aver aggiunto la quantità *esattamente stechiometrica* di titolante (il titolante ha reagito **COMPLETAMENTE** con l'analita).

La differenza tra punto finale e punto di equivalenza determina *l'errore di titolazione*, in generale si cerca di ridurre tale errore scegliendo una proprietà il cui cambiamento sia facilmente osservabile e permetta una lettura del punto finale il più possibile prossima al punto di equivalenza.

Analisi volumetrica e soluzioni standard

Per effettuare correttamente una determinazione volumetrica, è necessario conoscere con precisione la concentrazione della soluzione titolante (*titolo*), che può essere uno **standard primario** o **secondario**.

Uno **standard primario** deve:

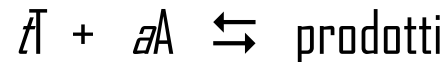
- ✚ essere stabile e reagire rapidamente completamente e selettivamente con l'analita
- ✚ poter essere reperito facilmente e deve essere essiccabile (preferibilmente a 110-120°C) e conservabile allo stato puro;
- ✚ rimanere inalterato durante le operazioni di pesata (non deve essere igroscopico, ossidabile all'aria o assorbire anidride carbonica);
- ✚ poter essere analizzato con metodi idonei al fine della determinazione della purezza (maggiore del 99,98%);
- ✚ avere preferibilmente un alto peso molecolare in modo da minimizzare l'errore di pesata;
- ✚ essere facilmente solubile in acqua.

Se il titolante non è uno standard primario, deve essere **standardizzato** titolando una soluzione di concentrazione circa uguale a quella desiderata, con una quantità nota di uno standard primario opportuno (*standard secondario*).

Titolazioni

I CALCOLI NELLE TITOLAZIONI

Supponiamo di avere la generica reazione:



Allora sono necessarie t moli di titolante (T) per reagire con a moli di analita (A). Le moli di titolante impiegate sono:

$$\text{Moli di T} = V_T M_T$$

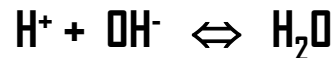
Dove V_T è il volume di titolante e M_T la molarità di T. Le moli di A che devono essere state presenti per reagire completamente con le moli di T sono, secondo la stechiometria della reazione:

$$\text{Moli di A} = a/t \text{ moli di T}$$

Poiché a moli di A reagiscono con t moli di T

Titolazioni acido-base

La concentrazione di un acido o di una base in soluzione acquosa viene determinata per via volumetrica attraverso una **reazione di neutralizzazione** con, rispettivamente, una base o un acido a titolo noto (*titolante*). Qualunque siano l'acido o la base la reazione è data da:



Determinazione del punto di EQUIVALENZA in una titolazione

Si può utilizzare un **indicatore**, un composto il cui colore cambia in prossimità del punto di equivalenza per la scomparsa dell'analita o la presenza dell'eccesso di titolante.

Gli indicatori usati nelle titolazioni acido-base sono sostanze organiche che in soluzione danno luogo ad un equilibrio tra una forma acida ed una basica diversamente colorate.

Se **HIn** è la forma acida di un generico indicatore ed **In⁻** la base coniugata corrispondente, in soluzione si instaura l'equilibrio:



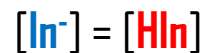
caratterizzato da una costante:

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Il rapporto $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ dipende dal valore del pH della soluzione. Un aumento di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (diminuzione del pH) riduce il rapporto e, viceversa, una riduzione lo aumenta. A pH acido prevale **HIn**, a pH basico **In⁻**

Un indicatore si dice al *punto di viraggio* quando la forma acida e la forma basica sono presenti in eguale concentrazione e la soluzione acquista un colore intermedio .

Poichè al punto di viraggio

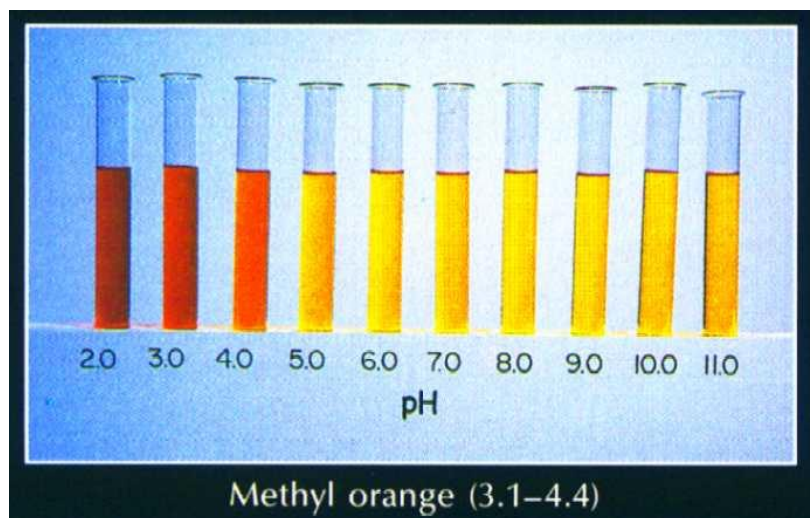


si ha che



Ogni indicatore è, quindi, caratterizzato da un pH di viraggio identico al pK dell'indicatore.

In realtà l'occhio umano distingue chiaramente la transizione da un colore all'altro quando una delle due forme è presente in rapporto di circa 10 : 1 rispetto all'altra. Per questo motivo il viraggio di un indicatore non viene osservato sperimentalmente ad un preciso valore di pH ma in una zona di ± 1 unità pH rispetto al pH di viraggio.



L'indicatore deve essere aggiunto nella quantità *minima necessaria* per poter osservare il viraggio.

In caso contrario potrebbe consumare una frazione non indifferente di titolante.

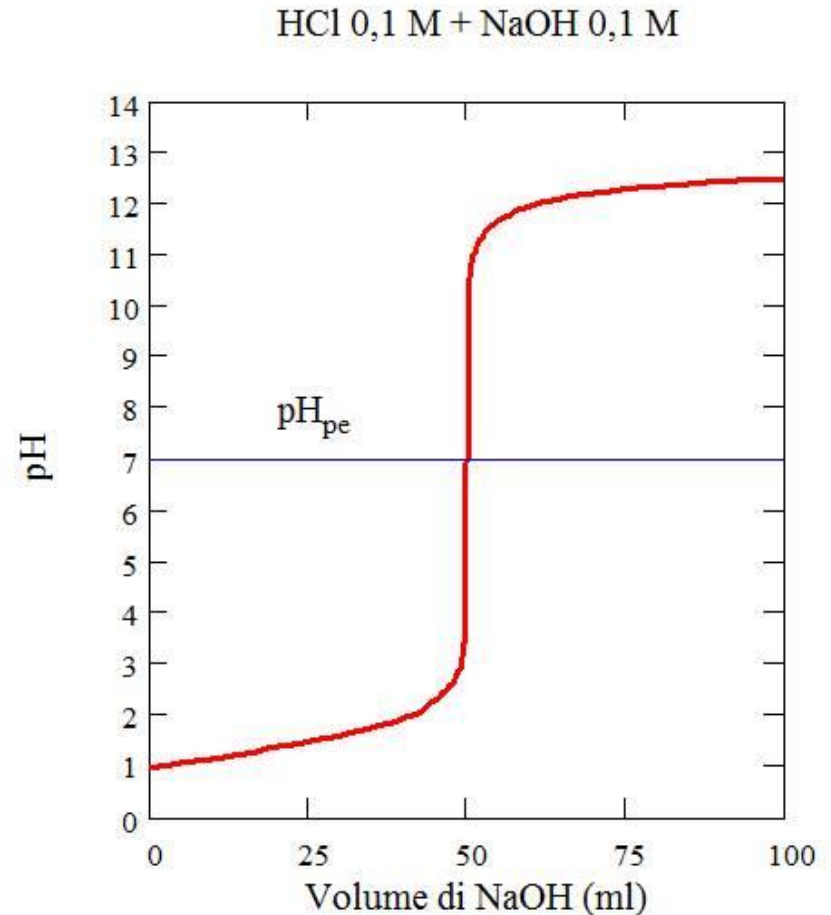
Titolazioni acido-base: curve di titolazione

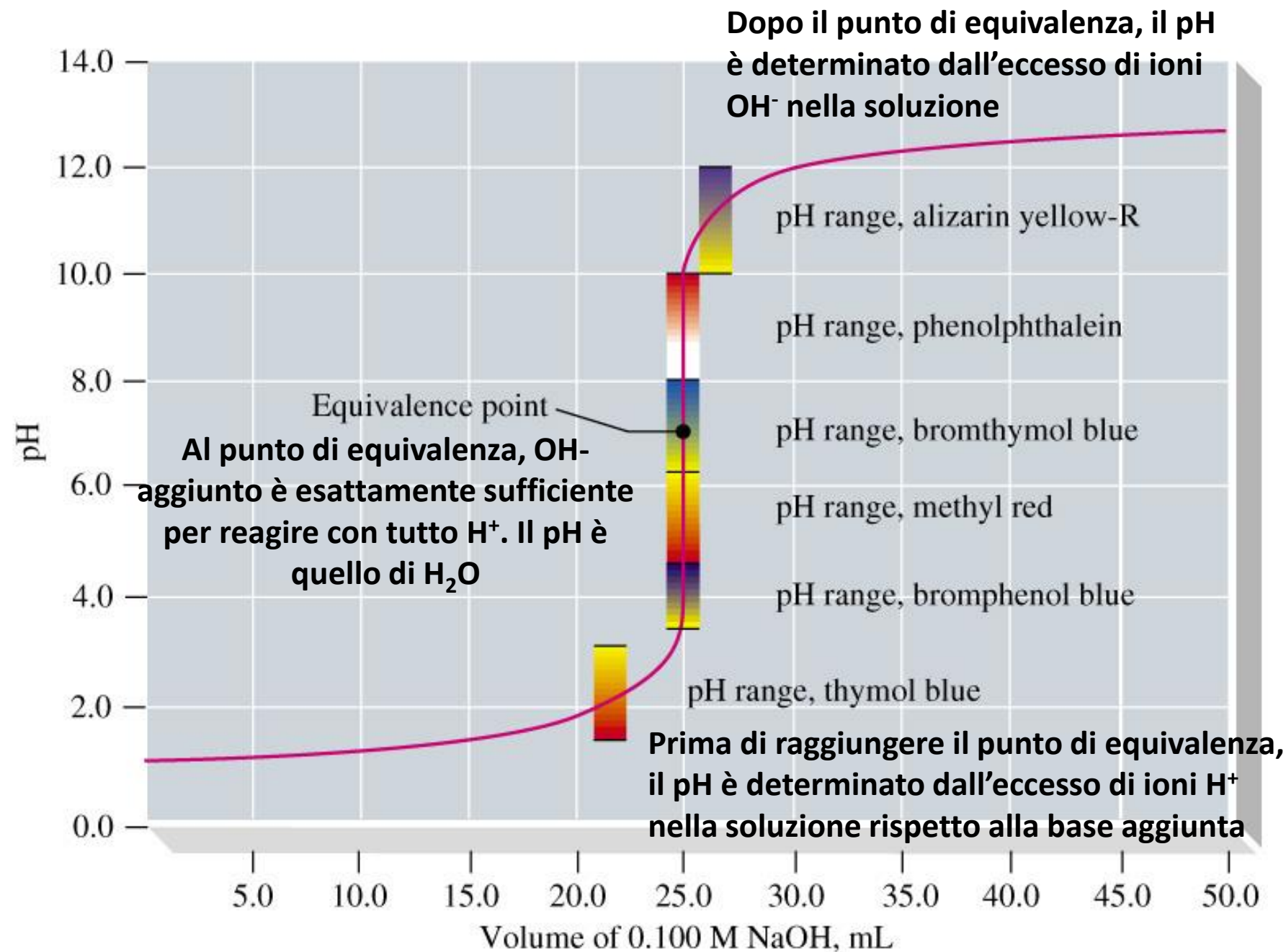
Sono dei grafici in cui viene riportato il pH in funzione del volume aggiunto di titolante. Dalla particolare forma della curva si può ricavare il **volume al punto di equivalenza**.

La curva di titolazione può essere **ricavata dalla misura del pH** della soluzione durante le aggiunte di acido o di base **oppure calcolata**, in via semplificata, utilizzando le equazioni chimiche

Un esempio classico è quello della titolazione di un acido forte con una base forte. Nel caso della titolazione di HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M si ha la curva di titolazione riportata in figura.

Le caratteristiche della curva del sistema in esame sono importanti per scegliere correttamente l'indicatore

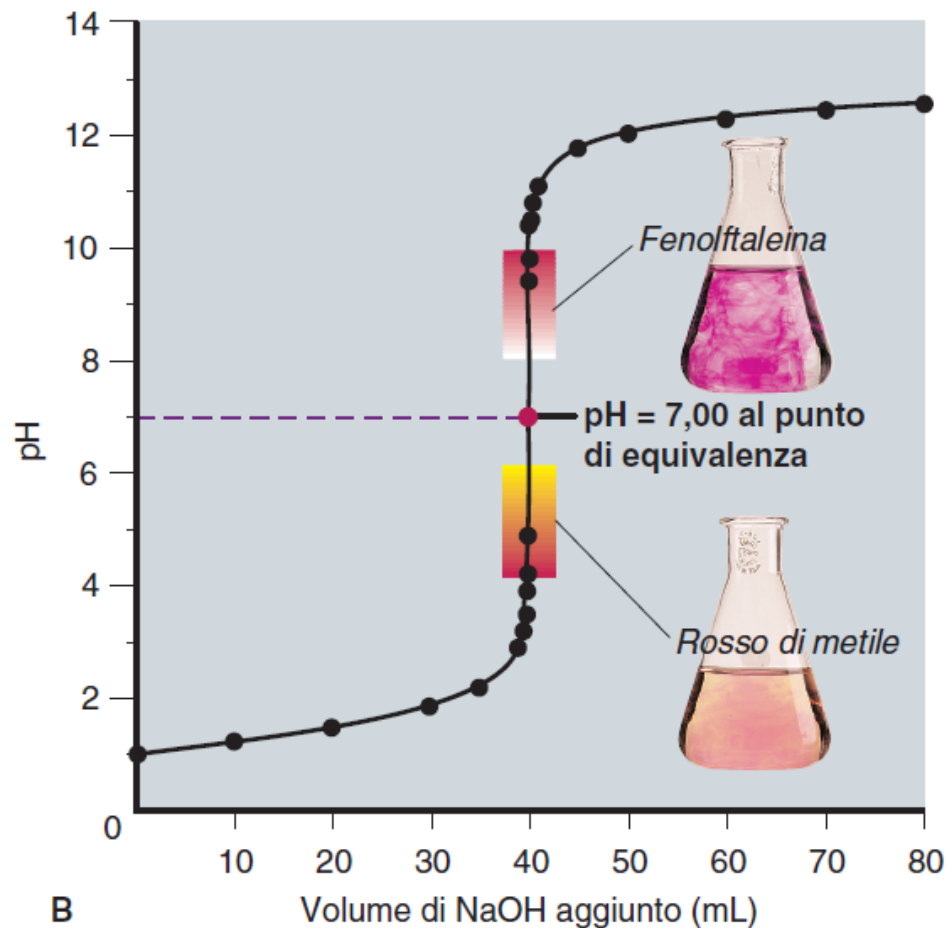




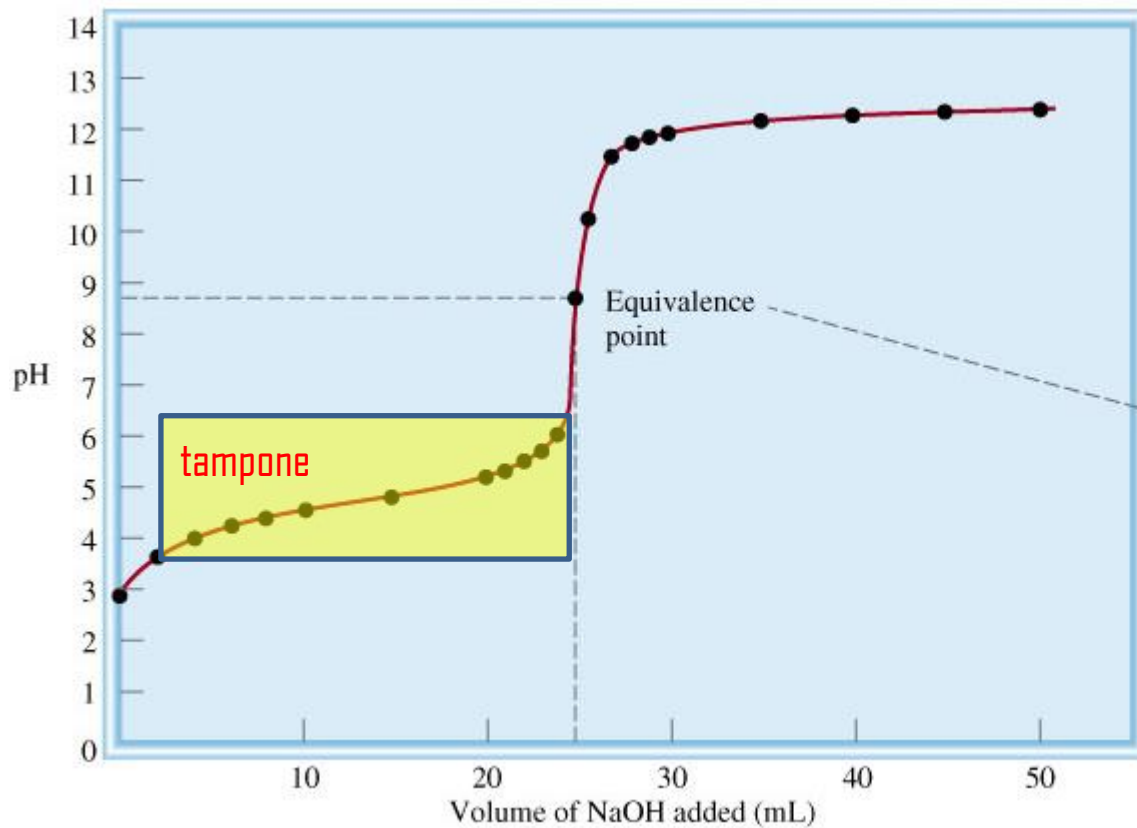
Curva di titolazione acido forte-base forte

Volume di NaOH aggiunto (mL)	pH
00,00	1,00
10,00	1,22
20,00	1,48
30,00	1,85
35,00	2,18
39,00	2,89
39,50	3,20
39,75	3,50
39,90	3,90
39,95	4,20
39,99	4,90
40,00	7,00
40,01	9,40
40,05	9,80
40,10	10,40
40,25	10,50
40,50	10,79
41,00	11,09
45,00	11,76
50,00	12,05
60,00	12,30
70,00	12,43
80,00	12,52

Titolazione di 40,00 mL di HCl
0,1000 M con NaOH 0,1000 M



Curva di titolazione acido debole - base forte



Volume NaOH added (mL)	pH
0.0	2.87
5.0	4.14
10.0	4.57
15.0	4.92
20.0	5.35
22.0	5.61
24.0	6.12
25.0	8.72
26.0	10.29
28.0	11.75
30.0	11.96
35.0	12.22
40.0	12.36
45.0	12.46
50.0	12.52

Il pH aumenta gradualmente nella regione tampone. In soluzione sono presenti l'acido debole e la sua base coniugata.

Al punto di equivalenza, $\text{pH} > 7.00$ a causa della reazione della base coniugata con H_2O .

ESPERIENZA di LABORATORIO

Principali equipments e vetreria necessari



Cilindro graduato



Beaker



Vetrini d'orologio



Beuta



Spatola



ancoretta magnetica



Piastra riscaldante e agitante



Pipetta Pasteur



Imbuto a gambo lungo

sostegno



Principali equipments e vetreria necessari: buretta

La **buretta** è un tubo di vetro graduato munito di rubinetto, di solito di teflon, utilizzato per erogare un volume qualsiasi di liquido entro i limiti della sua capacità massima.



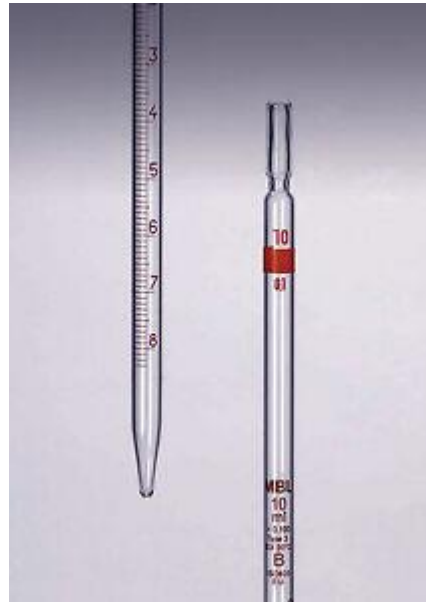
Buretta da 50mL



Pinza «a ragno»

Principali equipments e vetreria necessari: pipette

pipetta graduata



pipette con una scala di graduazione riportata sulla superficie.

Si riempie la pipetta sino al V desiderato

pipetta tarata a 1 o 2 tacche

Pipette Tarate



Iscrizione su una pipetta tarata BLAUBRAND®

Produttore

Simbolo BRAND per strumenti volumetrici di elevata qualità

Volume nominale

Limite di errore



BRAND
ISO 648



25
±0,03
ml

Simbolo della certificazione di conformità della BRAND, in accordo con "Eichordnung", l'Ufficio Federale Tedesco per la calibrazione di Pesi e Misure e la normativa DIN 12600

Indicazione della norma

Paese di origine

Temp. di riferimento (20 °C), tempo di attesa (5 sec.), calibrazione (Ex = scolamento)

Classe "A" strumenti di alta qualità, "S" dosaggio veloce

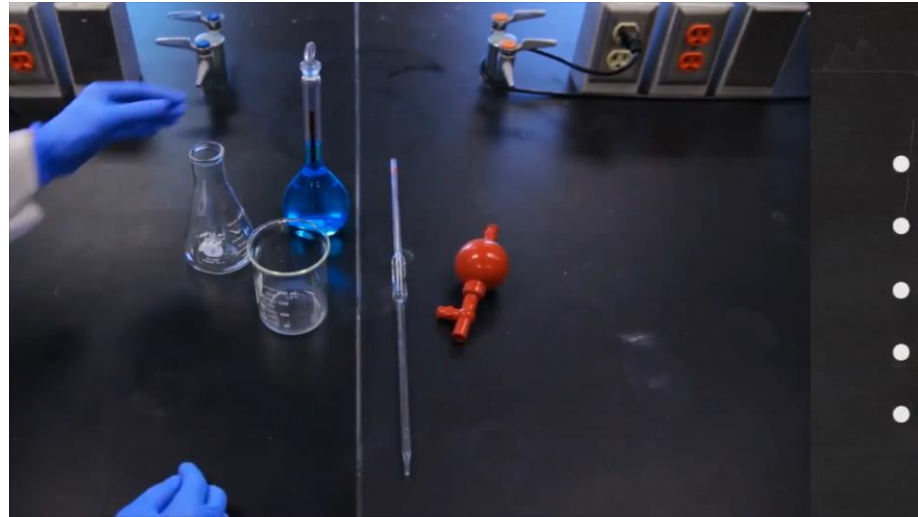
DIN EN ISO 648

Nella norma DIN EN ISO 648 il tempo di attesa per le pipette tarate di classe AS è stato ridotto da 15 agli attuali 5 secondi.

Tali pipette servono per prelevare volumi **precisi** e determinati di liquido. Si riempie la pipetta fino alla tacca superiore e la si svuota fino alla tacca inferiore

Principali equipments e vetreria necessari: pipette

Propipetta



Uso

- Inserire la pipetta nell'imboccatura inferiore della propipetta.
- Svuotare la propipetta dall'aria, premendo la valvola **A** (superiore) e la sfera di gomma contemporaneamente.
- Immergere nel liquido la pipetta ed aspirare premendo la valvola **S**.
- Erogare il liquido premendo la valvola **E**.
- Tenere sempre la pipetta in posizione verticale durante l'uso; immettere aria nella propipetta dopo l'uso, in modo che nella gomma non si verifichino tagli.

Principali equipments e vetreria necessari: matraccio

MATRACCIO

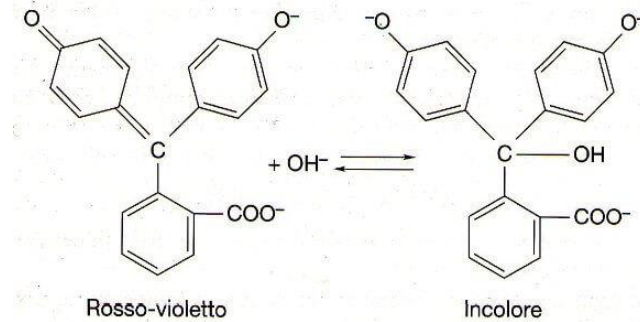


Il **matraccio** è un contenitore per la misura di un volume determinato di liquido (esistono matracci da 5 ml fino a 2 l) utilizzato spesso per *portare a volume* (diluire in maniera opportuna con un solvente) le soluzioni. Una **tacca** sul collo del matraccio indica il livello di riempimento che corrisponde alla capacità indicata. Sul matraccio le case produttrici riportano anche l'errore della misura che si effettua.

Reattivi necessari



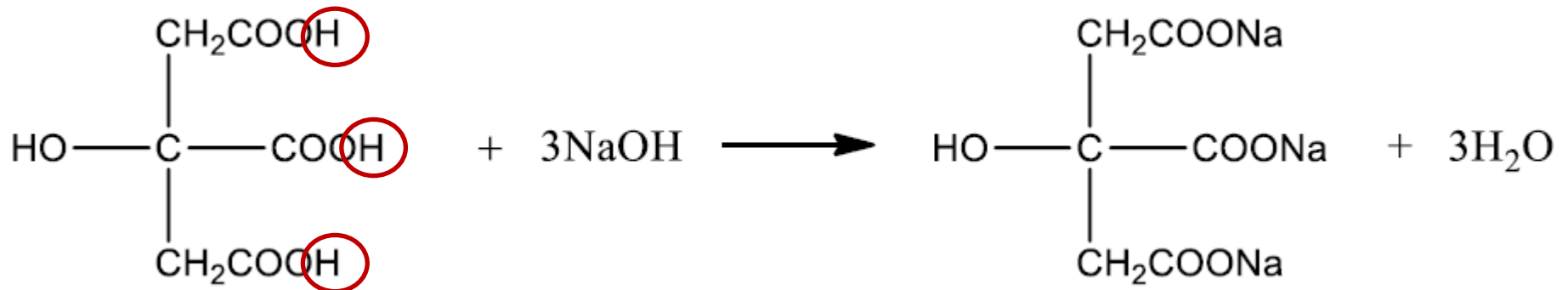
Fenofaleina



Parte I: standardizzazione di una soluzione di NaOH

L'obiettivo è determinare il titolo preciso di una soluzione di NaOH ~0.1 M

Si utilizza come **standard primario** acido citrico e si effettua una **titolazione colorimetrica con indicatore acido-base**. Avviene la reazione:



L'acido citrico è un prodotto naturale e "green", presente in una grande varietà di frutta e verdura, soprattutto negli agrumi ed è spesso utilizzato come standard primario in piccole industrie che producono saponi. L'utilizzo di prodotti naturali è in relazione con il settimo principio della green chemistry, che sprona all'utilizzo di materie prime e fonti rinnovabili, che dovrebbero sostituire quelle destinate a scomparire.

L'acido citrico è un acido triprotico, quindi in una reazione acido-base si dissocia donando 3 H⁺.

PROCEDURA SPERIMENTALE parte 1

Procedura sperimentale

Operazioni di pesata

1. Si pesano 1.000 g di acido citrico su bilancia analitica e li si trasferiscono in un beaker da 150 ml. Assicurarsi che la massa sia costante, pesando il solido dopo averlo lasciato in stufa 5 minuti. La massa può essere considerata costante quando non varia per più di ± 0.005 g.



Procedura sperimentale

2. Aggiungere circa 25 ml di acqua dist. con un cilindro graduato, sciogliere il solido e trasferirlo in un matraccio da 100 ml. Portare a volume la soluzione, fino al raggiungimento della tacca presente sul collo. Calcolare la **molarità della soluzione** di acido citrico, calcolando l'esatto numero di moli e dividendo questo valore per il volume della soluzione (100 ml).
3. Prelevare con cilindro graduato 25 ml di soluzione di acido citrico e aggiungere a questa 2- 3 gocce di fenoftaleina. La soluzione sarà incolore.



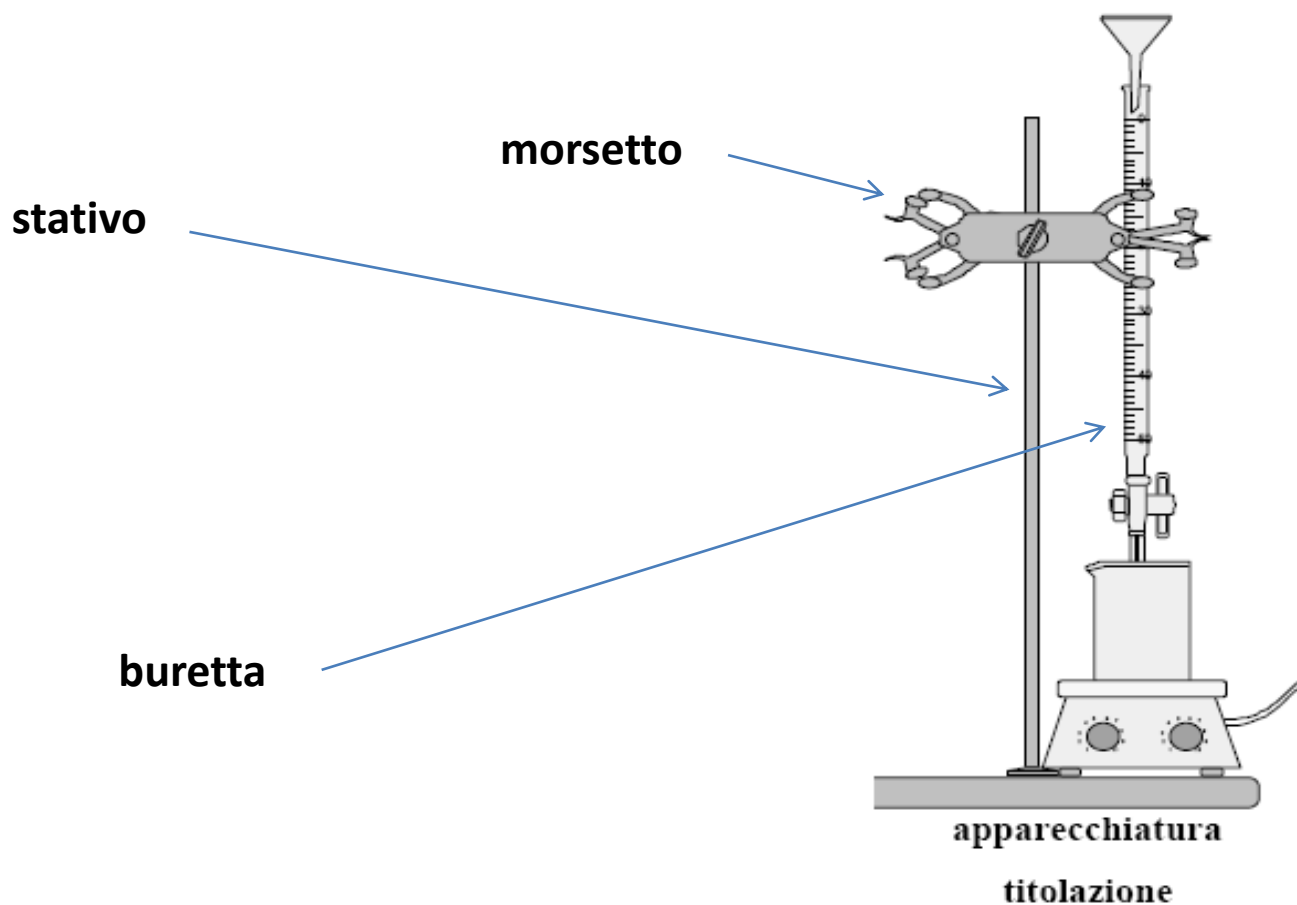
Fenoftaleina



Procedura sperimentale

Montaggio dell'apparato per la titolazione

4. Sistemare apparato per titolazione: sostegno, pinza, buretta, piastra
5. Mettere la soluzione di NaOH da standardizzare nella buretta da 50 ml, avendo cura di evitare la formazione di bolle d'aria. N.B. La buretta deve essere piena (compreso il beccuccio al di sotto del rubinetto) ed azzerata.
6. Titolare fino a colorazione **rosa pallido**



Parte 2: titolazioni potenziometriche

La **potenziometria** sfrutta la misura della differenza di potenziale elettrico tra un elettrodo di riferimento e un elettrodo indicatore che insieme alla soluzione in esame costituiscono una cella elettrochimica detta pila

La differenza di potenziale viene misurata con un **potenziometro** (usato come pH-metro nel caso attuale):

$$\Delta E_{\text{cella}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{rif}}$$



Verranno eseguite due titolazioni potenziometriche: **una titolazione base forte- acido forte e l'altra base forte- acido debole**. In entrambi i casi lo scopo è determinare il titolo della soluzione a concentrazione incognita e costruire le curve di titolazione acido forte-base forte e acido debole-base forte.

La variazione di pH viene monitorata mediante l'utilizzo del pH-metro.

pH-metro

Nel caso delle titolazioni acido-base, un altro metodo per seguire la titolazione e per determinare il punto di equivalenza è l'utilizzo di un pH-metro.

Il componente principale di un pH-metro è l' **elettrodo di vetro** che come tutti gli elettrodi, è un dispositivo per la misura del potenziale della soluzione (o forza elettromotrice, f.e.m.)

L'elemento sensibile è costituito da un bulbo di vetro sottile (se fosse spesso, non permetterebbe la conduzione elettrica tra i due lati, condizione necessaria affinché si possa misurare un potenziale).

La superficie esterna del bulbo è in contatto con la soluzione della quale si vuol misurare il pH, mentre all'interno il bulbo contiene una soluzione tampone (di solito a $\text{pH} = 7$) ed un sale di cloruro (di solito NaCl)

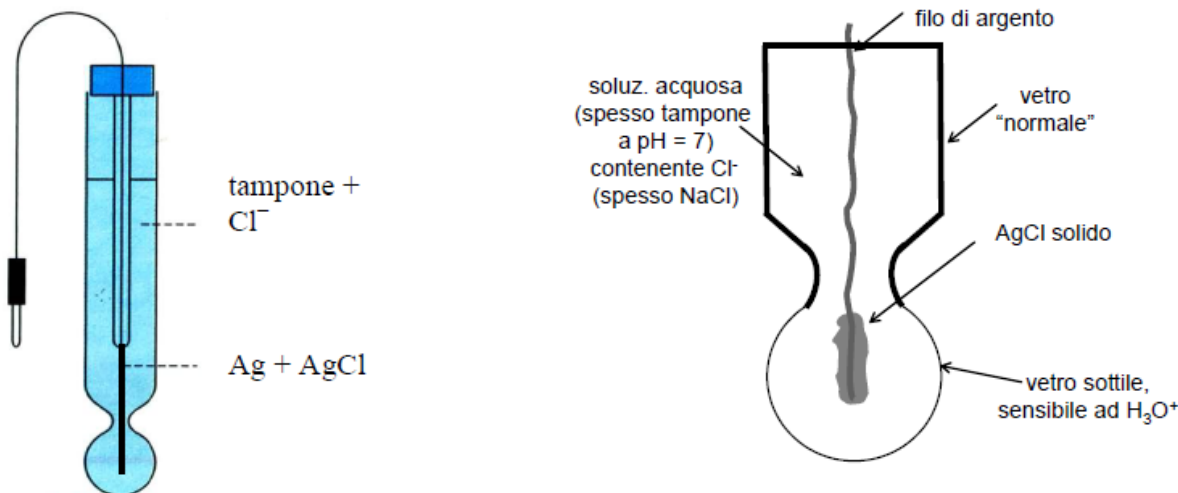
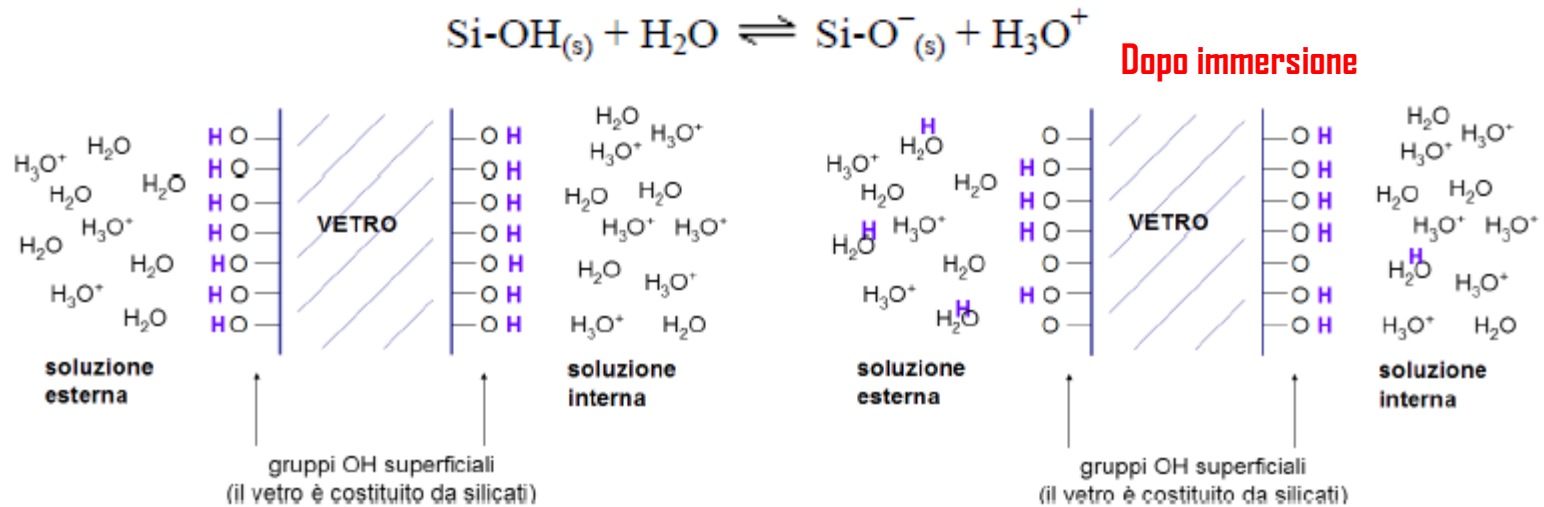


Figura 1: elettrodo di vetro (sinistra); dettaglio della zona del bulbo (destra).

pH-metro

La figura sotto riporta un ingrandimento del bulbo di vetro sottile; vengono indicati anche i gruppi idrossilici (silicati) superficiali del vetro. Tali gruppi, essendo acidi deboli, possono dare reazione acido-base se la superficie del vetro è a contatto con l'acqua:



<https://www.youtube.com/watch?v=PlwRXTI2L3I&t=214s>

Poiché tale concentrazione di H_3O^+ è diversa nella soluzione interna ed in quella esterna, sarà diverso il numero di gruppi silicati che deprotona nelle due soluzioni, per cui sarà diversa anche la carica elettrica complessiva che si crea sulle due superfici del bulbo. Tale sbilanciamento di carica genera un potenziale elettrico, E_{elett} , tra i due lati del bulbo stesso. E_{elett} dipende dalla concentrazione di ioni idrogeno presenti nella soluzione esterna, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}}$ e dalla concentrazione di ioni idrogeno in quella interna, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{int}}$.
Essendo quest'ultima sempre costante:

$$E_{\text{elett}} = C + B \cdot \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}} \quad \longrightarrow \quad \text{Dipende dal pH}$$

pH^+



pH-metro

Inoltre, tra il filo di argento e la soluzione interna si genera a sua volta un potenziale elettrico:

$$E_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-} = E^0_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]_{\text{int}}$$

(dove $[\text{Cl}^-]_{\text{int}}$ è la concentrazione di ioni cloruro nella soluzione interna del bulbo). Questo è infatti il potenziale per un elettrodo di seconda specie: tali elettrodi si generano quando un filo di metallo M viene immerso in una soluzione contenente il precipitato di un sale poco solubile del catione M^{n+} ($\text{MX}(\text{s})$) e un eccesso dello stesso anione precipitante X^{n-}

La differenza di potenziale che si genera tra il filo d'argento e la soluzione esterna sarà data dalla somma dei due potenziali, e quindi assume la forma seguente

$$E_{\text{vetro}} = E_{\text{elettro}} + E_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-}$$

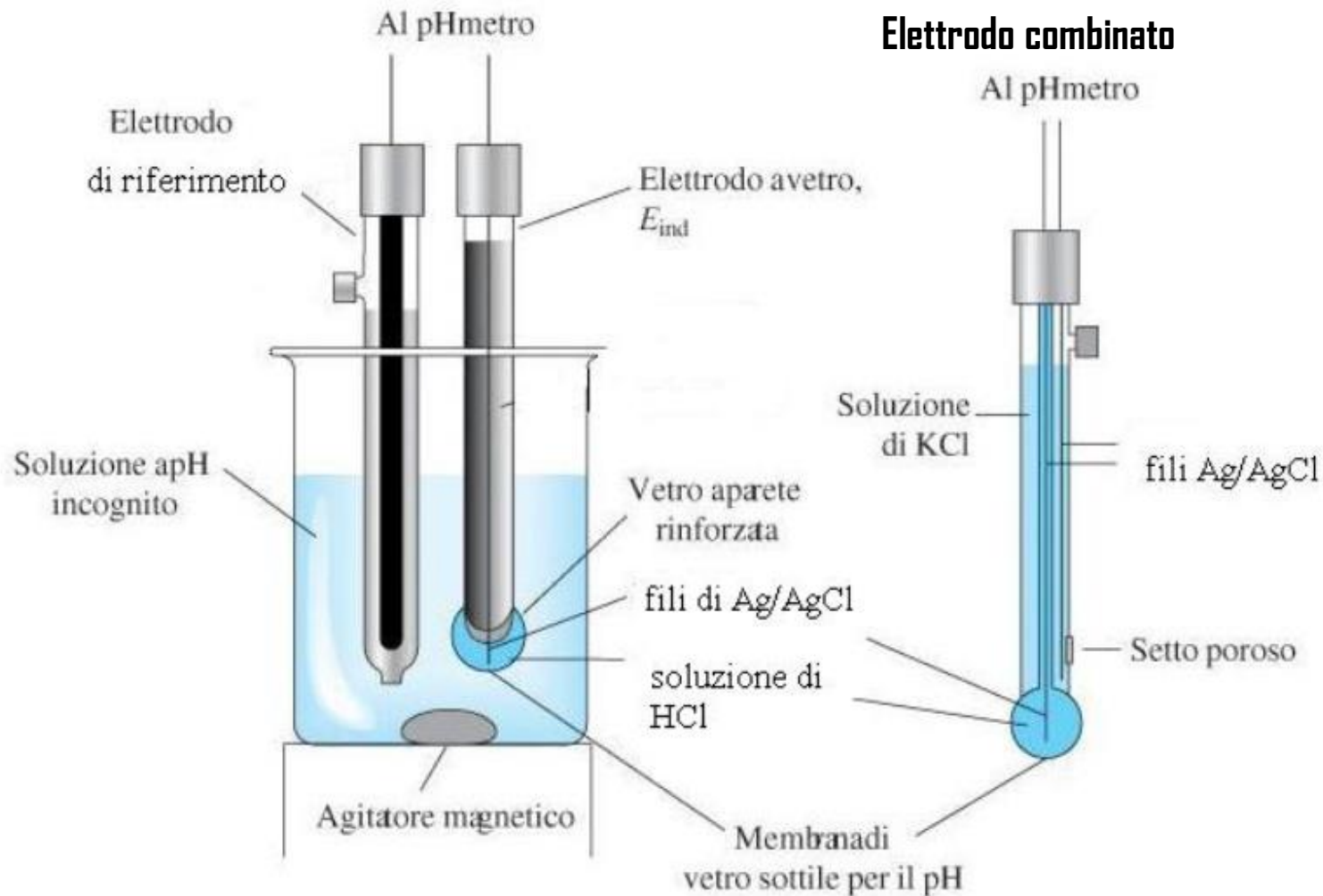
Il potenziale dell'elettrodo di seconda specie è costante durante una titolazione, perciò:

$$E_{\text{vetro}} = C + B \cdot \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}} + D \quad (\text{con } D = \text{costante} = E_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-})$$

Sostituendo il pH a $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, e conglobando le due costanti C e D, si ottiene:

$$E_{\text{vetro}} = A - B \cdot \text{pH}_{\text{est}}$$

elettrodo di vetro al quale viene unito, in un unico corpo,
un elettrodo di riferimento



**Il pHmetro converte i valori di $E_{sperimentali}$ in unità di pH,
riportando sul display direttamente questi ultimi.**

PROCEDURA SPERIMENTALE parte 2

Procedura sperimentale

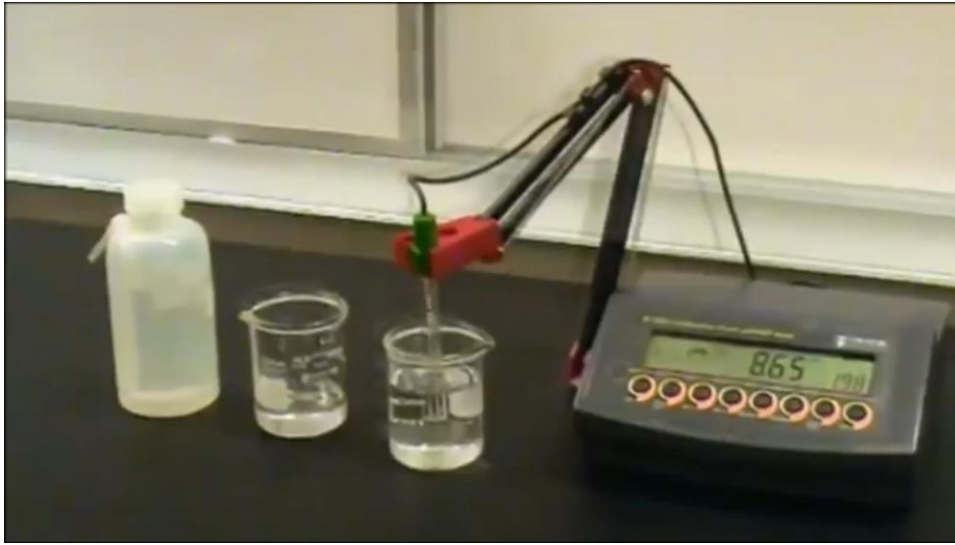
1. In un bicchiere da 150 ml si trasferiscono **10ml di soluzione di HCl** prelevati con la pipetta a doppia tacca e 60 ml di acqua distillata misurati in un cilindro graduato.
2. Si pone il bicchiere sull'agitatore magnetico e dopo qualche minuto di agitazione si misura il valore del pH iniziale (assicurarsi che gli elettrodi di misura e di riferimento siano immersi nella soluzione e non tocchino le pareti del bicchiere).
3. Si riempie la buretta con la soluzione di NaOH precedentemente standardizzata.
4. Si effettua la titolazione aggiungendo alla soluzione di HCl un volume di 0.5-1 ml di soluzione di NaOH per volta. Dopo ogni aggiunta si agita la soluzione per circa due minuti, si misura il pH dopo aver spento l'agitatore e si registra il valore del pH ed il volume di titolante aggiunto. Si ripetono queste operazioni fino al raggiungimento di un pH di circa 11. In prossimità del punto di equivalenza è consigliabile aggiungere volumi di titolante inferiori a 0.5-1 ml.
5. Si rimuovono gli elettrodi e si lavano con acqua distillata.

Base forte-Acido forte

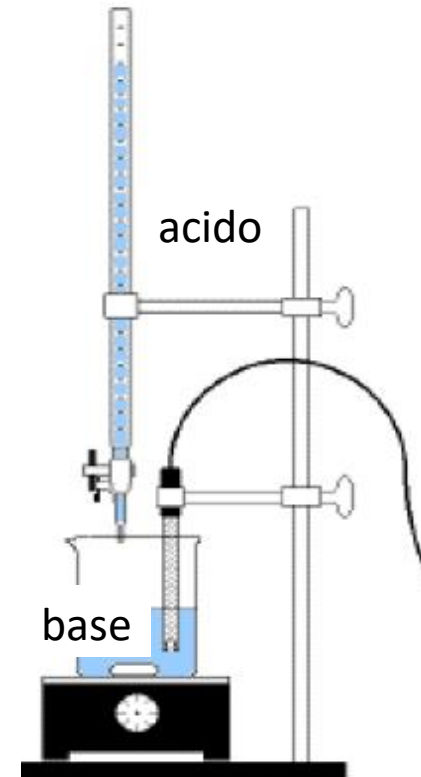
Base forte-Acido debole

1. In un bicchiere da 150 ml si trasferiscono 25 ml di soluzione di $\text{OH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Si pone il bicchiere sull'agitatore magnetico e dopo qualche minuto di agitazione si misura il valore del pH iniziale (assicurarsi che gli elettrodi di misura e di riferimento siano immersi nella soluzione e non tocchino le pareti del bicchiere).
2. Si riempie la buretta con la soluzione di NaOH precedentemente standardizzata (circa 0,1 M) e si inizia la titolazione aggiungendo alla soluzione di $\text{OH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ la soluzione di NaOH goccia a goccia. Dopo ogni aggiunta si agita la soluzione per circa due minuti, si misura il pH dopo aver spento l'agitatore e se ne registra il valore insieme al volume di titolante aggiunto. Continuare fino a quando il valore di pH non diventa basico. In prossimità del punto di equivalenza è consigliabile aggiungere volumi di titolante inferiori a 0.5 ml.
3. Si rimuovono gli elettrodi e si lavano con acqua distillata.

Procedura sperimentale pH-metria



pHmetro



INDICAZIONI OPERATIVE

1. Calcolare la concentrazione di NaOH e comunicarla al docente in modo che si possa calcolarne rapidamente il **valore medio** e comunicarlo a tutti per utilizzarlo nelle titolazioni e calcoli successivi
2. Utilizzare NaOH standardizzato per titolare HCl (**pH-metrica**)
3. Effettuare la titolazione 2 volte
4. Utilizzare NaOH standardizzato per titolare Acido Citrico (**pH-metrica**)
5. Effettuare la titolazione 2 volte