

LEZIONE 5 TITOLO DELLE SOLUZIONI E TITOLAZIONE ACIDO BASE

TITOLO DELLE SOLUZIONI E TITOLAZIONE ACIDO BASE

Il titolo di una soluzione non è altro che la sua concentrazione; dire che una soluzione di HCl ha titolo 0,1 M significa che la sua concentrazione è di 0,1 moli / litro.

Le soluzioni a titolo noto sono impiegate per effettuare l'analisi chimica quantitativa cioè servono per misurare le quantità di una sostanza contenuta in una soluzione. Poiché in questo tipo di analisi si usano volumi di liquido a titolo noto, l'analisi è detta **ANALISI VOLUMETRICA**.

L'ANALISI VOLUMETRICA può essere di diverso tipo a seconda delle reazioni utilizzate:

Acidimetria e Alcalimetria

quando si utilizza una reazione tra un acido ed una base con formazione di sale detta anche neutralizzazione

acidimetria: se si deve misurare la quantità di una base utilizzando acidi standard

alcalimetria: se si deve misurare la quantità di un acido utilizzando una base standard

Ossidimetria

Se si utilizzano reazioni **REDOX** che coinvolgono variazioni del numero di ossidazione o trasferimento di elettroni fra i reagenti

Complessometria

Se si utilizzano reazioni di formazione di sali complessi, che si basano sulla

combinazione di ioni per formare uno ione o un composto poco solubile ad esempio:

- **titolazione di una soluzione di un cianuro con nitrato di argento**
- **titolazione con EDTA per la misura del Calcio in una soluzione**

Precipitometria

Se si utilizzano reazioni di precipitazione cioè reazione tra ioni che formano un precipitato cioè un solido che si deposita sul fondo del recipiente.

Quando si usa Ag^+ come reattivo titolante(come ad esempio nell'analisi dei cloruri) il metodo prende il nome di Argentometria.

TITOLAZIONE PER NEUTRALIZZAZIONE ACIDO BASE

In questo caso si utilizzano come reagenti SOLUZIONI STANDARD di acidi o basi, cioè acidi forti quali HCl, HClO₄ e H₂SO₄ (da usare con cautela se concentrati o a caldo), HNO₃ (ossidante) oppure basi forti quali NaOH, KOH, Ba(OH)₂.

Come possiamo preparare in laboratorio una soluzione di un acido o di una base standard?

- **Per diluizione**

1. Quando si diluisce una sostanza a titolo noto : in questo caso si ottengono soluzioni a concentrazione perfettamente nota
2. Quando si diluisce una sostanza non a titolo noto. Si ottiene una concentrazione approssimata che deve essere standardizzata con una sostanza a titolo noto

- **PER PESATA DIRETTA Se si parte da sostanze NON madri le soluzioni che si ottengono avranno titolo approssimato quindi è necessario standardizzarle successivamente con uno standard primario.**

1. se si parte da sostanze madri, si possono ottenere soluzioni a titolo perfettamente noto che vengono definite soluzioni di **STANDARD PRIMARI**

Perché una sostanza possa essere SOSTANZA MADRE deve :

- 1-Possedere un elevato grado di purezza (99,98%).
- 2-Reagire con la sostanza da titolare secondo un stechiometria ben definita
- 3-Avere un peso molecolare sufficientemente elevato, per rendere minimo l'errore di pesata.
- 4-Non essere ossidabile dall'ossigeno atmosferico.
- 5-Non essere igroscopica e non essere efflorescente (non perdere l'acqua detta di cristallizzazione).

E' evidente che le sostanze con queste caratteristiche non siano proprio molte e quelle più usate sono:

metalli: rame, zinco e ferro.

Ossidi: HgO e ZnO

Acidi: acido ossalico ($H_2C_2O_4 \times 2H_2O$) e ftalato acido di potassio ($KHC_8H_4O_4$)

Sali: carbonato di sodio, tetraborato di sodio . $10 H_2O$, cloruro di sodio, bicromato di potassio, nitrato d'argento, bromato di potassio e iodato di potassio.

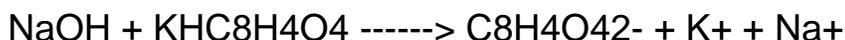
COME PREPARARE UNA SOLUZIONE STANDARD DI NaOH 0,1 M

USANDO COME SOSTANZA MADRE FTALATO ACIDO DI POTASSIO

l'idrossido di sodio, essendo un solido di colore bianco fortemente igroscopico non è una sostanza madre per cui dopo aver preparato per pesata una soluzione a molarità approssimata dobbiamo standardizzarlo con una sostanza acida che è lo ftalato acido di potassio ($KHC_8H_4O_4$)-. La quantità da pesare è calcolata ricordando che il PM = 40 gr e per avere una soluzione 0,1 moli in 1000 ml occorre pesare 4 gr e scioglierli in 1 litro di acqua. Pertanto la concentrazione approssimata è effettuata pesando 4 g di sostanza che si portano in soluzione in un beker da 250 mL utilizzando il minimo d'acqua necessaria. Si trasferisce la soluzione in un matraccio

da litro, si lava più volte il beker versando sempre il liquido nel matraccio ed infine, si lascia la soluzione a T ambiente e poi si porta a volume. La standardizzazione avviene utilizzando uno standard primario :lo ftalato acido di potassio (KHC₈H₄O₄)

L'idrossido di sodio reagisce con ftalato acido di potassio (KHC₈H₄O₄) in un rapporto 1 mole: 1 mole :



CALCOLO DELLA SOSTANZA MADRE DA PESARE

Per calcolare quanto ftalato occorre pesare, è necessario ricordare che la maggior precisione si ha ripetendo almeno 3 volte l'analisi del campione di ftalato e si utilizza la formula

$m = \text{Molarità} \times \text{Volume di NaOH} \times \text{PESO MOL. ftalato} \times \text{RAPPORTO DI DILUIZIONE} \times \text{RAPPORTO STECHIOMETRICO DI REAZIONE}$

Per il calcolo ipotizziamo di usare 30-40 ml di NaOH che dovrà essere 0,1 M . Il **rapporto di diluizione** che dovrà avere lo ftalato si ottiene considerando che usiamo per 3 titolazioni 25 ml di ftalato che preleviamo da un matraccio da 100 ml quindi dovrà essere 4 volte più concentrata e che il rapporto stechiometrico della reazione è 1:1. Pertanto

$$(0,1 \times 0,030) \times 204,22 \times 4 \times 1 = 2,4506 \text{ g}$$

$(M \times V \text{ litri}) \times PM \text{ ftalato} \times \text{fatt.dil.} \times \text{rapporto stech. di reaz.} = \text{quantità da pesare}$

Ricordiamo che la pesata deve essere ripetuta più volte sino a peso costante lasciando sempre la sostanza nell'essiccatore e ripesando.

La quantità pesata di ftalato 2,4506 g si scioglie in un matraccio da 100 ml .

Procedimento: (ripetere la titolazione per tre volte)

a. prelevare un aliquota esatta di 25 mL e trasferirli in una beuta da 250 mL, aggiungere un po' d'acqua distillata, circa 100 mL.

b. Aggiungere 7-8 gocce di indicatore (fenolftaleina)

c. Riempire la buretta con 50 ml di soluzione di NaOH, dopo aver lavato la buretta con la stessa soluzione.

d. Titolare fino a viraggio della soluzione da incolore a rosa persistente.

e. Leggere il volume di soda usato considerando 2 cifre decimali

se i volumi di NaOH usati nelle tre titolazioni sono V_1 , V_2 e V_3 si calcola il volume medio $(V_1+V_2+V_3)/3$

la normalità dell'NaOH si calcola ricordando che al punto di equivalenza le moli di NaOH hanno reagito con tutte le moli di ftalato, cioè

Volume per Molarità della NaOH = volume x Molarità di ftalato

$2,4506 / 204,22 = 0,1199$ moli queste moli sono state sciolte in 100 ml quindi la Molarità dello Ftalato è

$100 : 0,1199 = 1000 : X$ $X = 0,1199 \times 1000 / 100$ $M = 0,1199$

perciò $25 \text{ ml} \times 0,1199 =$ moli di ftalato

se per la reazione con Ftalato sono stati usati ad es 29,4 ml di NaOH allora la Molarità di NaOH è data da:

$25 \times 0,1199 = 29,4 \times M$ da cui $M = 25 \times 0,1199 / 29,4 = 0,101$

La Molarità di NaOH è quindi 0,101 M

CALCOLO DI UNA CURVA DI TITOLAZIONE

Supponiamo adesso di voler seguire l'andamento del PH quando si fa reagire 25 ml di NaOH 0,1 M con HCl 0,1 M.

Prima di aggiungere l' NaOH, il PH della soluzione è $\text{PH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [0,1] = -\log 10^{-1} = 1$ essendo 0,1 la Molarità di HCl.

supponiamo di **aggiungere 5 ml di NaOH 0,1 M a 25 ml di HCl 0,1 M** e calcoliamo il nuovo PH:

le moli di NaOH usate sono date da **Volume x Molarità cioè $5 \times 0,1 = 0,5$ millimoli (essendo il volume espresso in millilitri)**

0,5 mmoli di NaOH hanno perciò reagito con 0,5 mmoli di HCl. le moli iniziali di HCl erano $25 \times 0,1 = 2,5$ mmoli

pertanto dopo l'aggiunta di 0,5 mmoli saranno rimaste $2,5 - 0,5 = 2$ mmoli di HCl in un volume dato dalla somma dei volumi $V_1=25$ ml e $V_2 = 5$ ml cioè 30 ml . La nuova $[H^+]$ è quindi

$$[H^+] = \frac{2,5 - 0,5}{25+5} = \frac{2}{30} = 0,066 = 6,6 \times 10^{-2}$$

$$PH = -\log [H^+] = -\log 6,6 \times 10^{-2} = 2 - 0,81 = \mathbf{1,18}$$

se aggiungiamo 10 ml NaOH =0,1 M avremo 1 mmole di base che consuma 1 mmole di acido quindi rimangono

$2,5$ moli -1 = 1,5 mmoli in un volume totale di 35 ml perciò la nuova molarità è

$$1 \text{ mmole rimasta} / 35 = 0,028 \quad \text{quindi } [H^+] = 2,8 \times 10^{-2} \quad PH = 2 - 0,45 = \mathbf{1,54}$$

se aggiungiamo 15 ml di NaOH 0,1 M $15 \times 0,1$ mmoli avranno reagito con l'acido perciò l'acido rimasto è

$2,5 - 1,5 = 1$ mmole in un volume pari a $25+15 = 40$ ml di soluzione per cui $[H^+] = \frac{1}{40} = 0,025 = 2,5 \times 10^{-2}$

$$PH = -\log 2,5 \times 10^{-2} = 2 - \log 2,5 = 2 - 0,39 = \mathbf{1,61}$$

se aggiungiamo 20 ml di NaOH 0,1M avremo 2 mmoli di NaOH che avranno reagito con 2 mmoli di acido per cui le moli di acido rimanenti sono $2,5 - 2 = 0,5$ mmoli in un volume di 45 ml perciò $[H^+] = \frac{0,5}{45} = 1,1 \times 10^{-2}$

$$PH = 2 - \log 1,1 = 2 - 0,041 = \mathbf{1,96}$$

se aggiungiamo 25 ml di NaOH 0,1 M ai 25 ml di HCl 0,1, le mmoli di acido avranno reagito tutte con le mmoli di NaOH ed in soluzione $[H^+] = [OH^-]$ per cui **PH = 7**

infatti $[H^+] =$ moli di $[H^+]$ che provengono dalla dissociazione dell'acqua cioè $[H^+] = 10^{-7}$ moli/l

se aggiungiamo 26 ml di NaOH 0,1 M allora vi saranno 2,6-2,5 mmoli in più di NaOH per cui il PH è da calcolare dopo aver calcolato $[OH^-]$

avremo infatti $[OH^-] = 2,6 - 2,5 \text{ mmoli} / 51 \text{ ml} = 1,9 \times 10^{-2}$

$POH = -\log 1,9 \times 10^{-2} = 3 - \log 1,9 = 3 - 0,28 = 2,72$

$PH = 14 - POH = 14 - 2,72 = 11,28$

Notiamo che immediatamente dopo il punto di equivalenza (il punto in cui le moli o gli equivalenti di acido sono uguali a quelli della base) il PH sale notevolmente.

Se adoperiamo 30 ml di NaOH 0,1 M avremo $[OH^-] = 30 - 25 \text{ mmoli di NaOH in più} / 55 = 9 \times 10^{-2}$ da cui

$POH = -\log 9 \times 10^{-2} = 2 - \log 9 = 2 - 0,95 = 1,05$

$PH = 14 - 1,05 = 12,95$

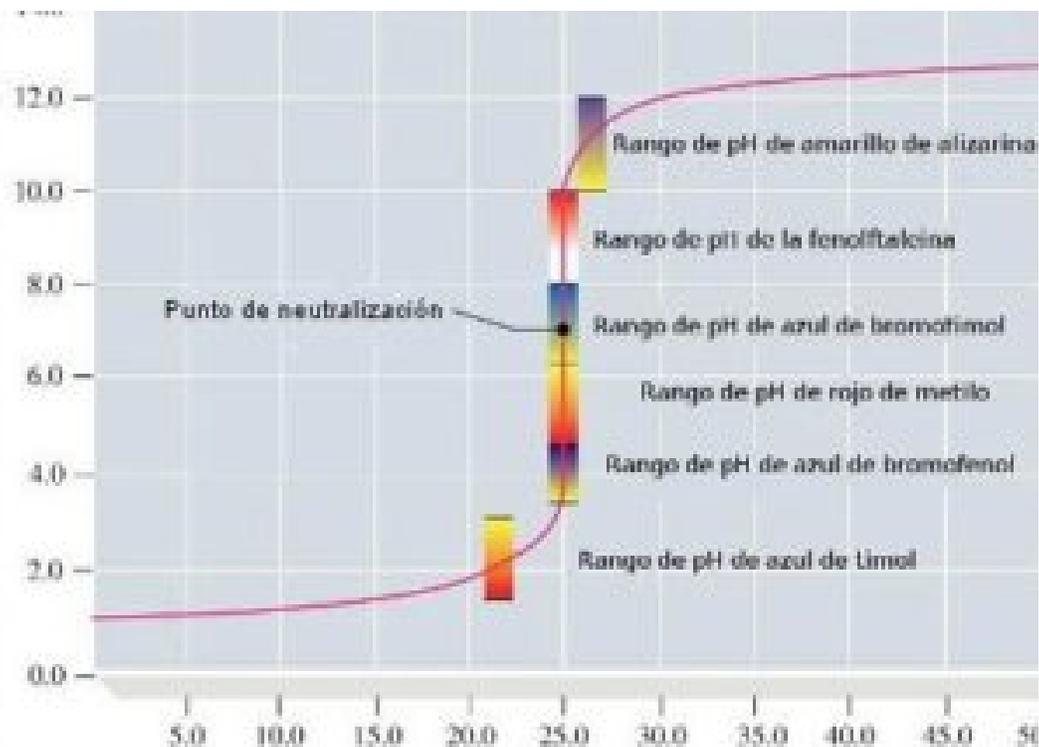
si può osservare che adesso l'aumento del PH non è più brusco e continua in modo graduale.

Se si mettono in grafico il PH sulle ordinate ed i ml di soda aggiunto sulle ascisse, otteniamo una curva detta

CURVA DI TITOLAZIONE ACIDO FORTE BASE FORTE.

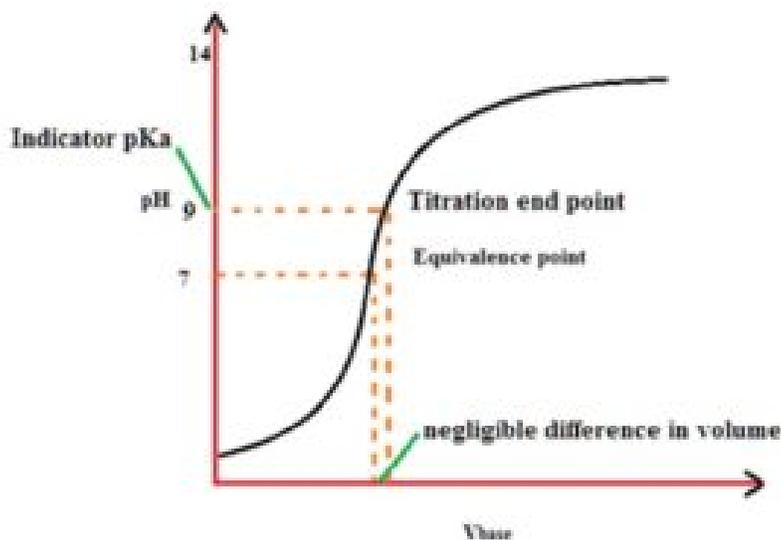
DATI DELLA TITOLAZIONE

$V_{\text{NaOH}} / \text{cm}^3$	pH
0,0	1,00
5,0	1,18
10,0	1,37
15,0	1,60
20,0	1,95
24,0	2,69
24,9	3,70
25,0	7,00
25,1	10,30
26,0	11,29
30,0	11,96
35,0	12,22
40,0	12,36
45,0	12,46
50,0	12,52



in questo grafico sono mostrati i vari indicatori di PH ed ovviamente sono da scegliere solo gli indicatori che cambiano colore in vicinanza del Punto di equivalenza (in questo caso PH 7). L'indicatore ottimale sarebbe il blu di Bromotimolo che cambia

colore intorno al PH 7 ma viene spesso usata la fenolftaleina che cambia colore intorno a PH 9. Occorre aggiungere che l'indicatore cambia colore in un intervallo di PH di 2 unità e la fenolftaleina cambia colore quando il PH è 9 (da 8 a 10) per cui il punto di viraggio non coincide col punto di equivalenza (che è il punto di PH in cui tutto l'acido è neutralizzato dalla base e misurato con il calcolo sopra esposto)



tuttavia, come si vede nel grafico, ad una grande differenza di PH tra il **punto finale visivo** della reazione con indicatore fenolftaleina ed il **punto di equivalenza** si ha una variazione di volume piccolissima che quindi è trascurabile.

In questo stesso blog puoi trovare alcuni video di you tube che ti mostrano come fare una titolazione in laboratorio

COSA SONO GLI INDICATORI?

sono acidi organici deboli o basi organiche deboli, la cui forma acida possiede un colore diverso da quello della forma basica

Un indicatore acido base viene genericamente indicato con HIn ed è come abbiamo detto, un acido debole perciò si dissocia in



nome dello Indicatore	Colore forma acida	Colore forma basica	Intervallo di viraggio	pK _{in}
Blu timolo	Rosso	Giallo	1.2-2.8	1.65
Giallo metile	Rosso	Giallo	2.9-4.0	3.2
Metilarancio	Rosso	Giallo-arancio	3.1-4.4	3.1
Blu bromofenolo	Giallo	Porpora	3.0-4.6	4.1
Verde bromocresolo	Giallo	Blu	3.8-5.4	4.9
Rosso metile	Rosso	Giallo	4.2-6.2	5.0
Rosso clorofenolo	Giallo	Rosso	4.8-6.4	6.25
Blu bromotimolo	Giallo	Blu	6.0-7.6	7.30
Rosso fenolo	Giallo	Rosso	6.4-8.0	8.0
Blu timolo	Giallo	Blu	8.0-9.6	–
Giallo alizarina	Giallo	Viola	10.1-12.0	

bisogna dire che in alcuni casi nessuno degli indicatori ha un punto di viraggio vicino al punto equivalente, tuttavia è possibile mescolare più indicatori o un indicatore con

un colorante in modo da avere un punto di viraggio vicino al punto di equivalenza.

La scelta di un indicatore anziché un altro, viene effettuata ricordando che si sceglie l'indicatore che ha un PK_{in} più vicino al PH di equivalenza.