

## METODI DI ANALISI BASATI SU TITOLAZIONE

Nell'analisi volumetrica la concentrazione di 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 di arresto** della titolazione, **p.a.**, al quale vengono interrotte le aggiunte di titolante, deve essere il più possibile vicino al **punto equivalente**, **p.e.**, cioè al punto al quale si sarebbe pervenuti dopo aver aggiunto la quantità *esattamente stechiometrica* di titolante. Ma:

- 🚦 la reazione tra analita e titolante deve essere rapida (condizione verificata in tutte le titolazioni acido-base), quantitativa e a stechiometria nota;
- 🚦 non devono essere possibili reazioni collaterali del titolante con interferenti, con l'ossigeno disciolto in soluzione o con l'anidride carbonica, ecc.;
- 🚦 deve essere possibile reperire un **indicatore**, cioè una sostanza che permetta di identificare il p.e. cambiando di colore in vicinanza di esso (viraggio).

Uno **standard primario** è una sostanza che può essere usata per preparare soluzione a concentrazione nota con esattezza. Uno standard primario deve:

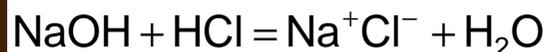
- 🚦 essere stabile e reagire rapidamente completamente e selettivamente con l'analita
- 🚦 poter essere reperito facilmente e deve essere essiccabile (preferibilmente a 110-120°C) e conservabile allo stato puro;
- 🚦 rimanere inalterato durante le operazioni di pesata (non deve essere igroscopico, ossidabile 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 equivalente in modo da minimizzare l'errore di pesata;
- 🚦 essere facilmente solubile in acqua.

La concentrazione di una soluzione standard, ovvero nella quale è nota la concentrazione di un dato analita, viene stabilita:

- 🧪 mediante dissoluzione di una quantità nota di standard primario (metodo diretto)
- 🧪 mediante titolazione con uno standard primario (standardizzazione; se la soluzione standardizzata è usata per titolare una soluzione incognita, allora è detta standard secondario).

### Calcoli volumetrici

Caso 1:  $V_b$  mL di NaOH sono titolati con  $V_a$  (volume al p.a.) mL di HCl 0,1000 M.



$$C_b = \frac{C_a \cdot V_a}{V_b}$$

Caso 2: 0,2012 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (standard 1<sup>ario</sup>) sono titolati con 20,33 mL di HCl di concentrazione circa 0,1 M:



$$M_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot \text{moli}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{2 \cdot 1000 \cdot 0,2012}{\text{PM}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 20,33}$$

## Esempi

❖ Per standardizzare una soluzione di HCl, sono eseguite 4 titolazioni di soluzioni standard di carbonato sodico puro essiccato a 260°C.

Massa di  
carbonato\* (g):

Volume di HCl (mL):

0,2020

32,32

0,1992

32,10

0,2085

33,34

0,1903

30,82

p. 162

Calcolare la molarità della soluzione di acido cloridrico (P = 95%).

La procedura suggerisce di pesare **c.e. (circa esattamente)** 0,2 g di carbonato di sodio anidro e di portarlo in soluzione in una beuta con acqua deionizzata ( $V_{\text{fin}} \approx 150$  mL). Titolare con l'ac. cloridrico dopo aggiunta di 2-3 gocce di metilarancio.

La buretta, contenente l'acido, è tarata in decimi di millilitro. È corretto leggere il volume al centesimo di mL?

## Esempi

$$i := 1..4 \quad PM_{\text{carb}} := 105.989$$

$$m_{\text{carb}_i} := \quad V_{\text{pa}_i} :=$$

0.2020
0.1992
0.2085
0.1903

32.32
32.10
33.34
30.82

$$M_{\text{HCl}_i} := \frac{2 \cdot 1000 m_{\text{carb}_i}}{PM_{\text{carb}} \cdot V_{\text{pa}_i}}$$

$$M_{\text{HCl}} = \begin{bmatrix} 0.117937 \\ 0.117099 \\ 0.118008 \\ 0.116513 \end{bmatrix}$$

$$M_{\text{ac}} := \frac{\sum_i M_{\text{HCl}_i}}{4}$$

$$M_{\text{ac}} = 0.117389$$

Vedi  
tabelle t  
stud

$$s := \sqrt{\frac{\sum_i (M_{\text{HCl}_i} - M_{\text{ac}})^2}{3}} \quad s = 0.000715$$

$$IF := 3.18 \cdot \frac{s}{\sqrt{4}}$$

$$IF = 0.001137$$

$$C_{\text{HCl}} = 0,1174 \pm 0,0011 \text{ M (P = 95\%; n = 4)}$$

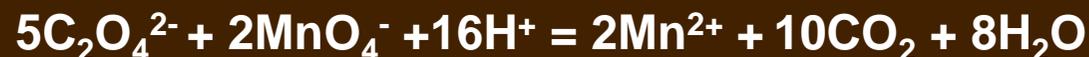
$$C_{\text{HCl}} = 0,1174 \pm 0,0011 \text{ M (\alpha = 0,05 v = 3)}$$

Circa esattamente, c.e., significa all'incirca una certa quantità ma esattamente. Se la procedura indica "pesare c.e. 0,2 g di NaCl", si deve prelevare una massa di circa 0,2 g ma nota alla quarta cifra decimale. Le seguenti masse sono tutte corrette:

0,1905, 0,2085, 0,2103, 0,1886 g.

Perché non è necessario pesare esattamente 0,2000 g?

Per standardizzare una soluzione di permanganato,  $\text{KMnO}_4$ , si sfrutta la reazione con ossalato sodico,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



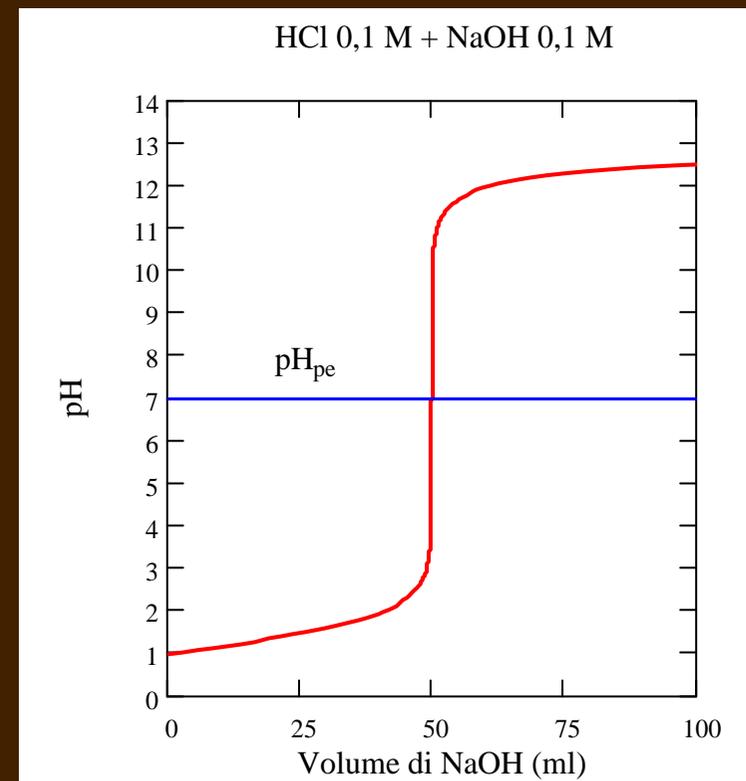
La procedura chiede di preparare una soluzione di ossalato pesando c.e. 0,15 g di ossalato anidro e dissolvendolo in 100 mL di acqua deionizzata. Il volume di acqua deve essere misurato esattamente? c.e.? all'incirca (90 –100 mL)?.

## Tipi di curve di titolazione

La curva di titolazione è il grafico ottenuto riportando in ordinate il logaritmo negativo di una concentrazione (pH, pCl, pMg, ecc.) o un segnale (per es. potenziale) in funzione del volume di titolante.

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.

Esistono titolazioni **acido-base**, di **precipitazione**, di **complessazione** e di **ossidoriduzione**.



**Tabella 9-1**

Cambiamenti di concentrazione durante una titolazione di 50 mL di HCl 0.1000 M

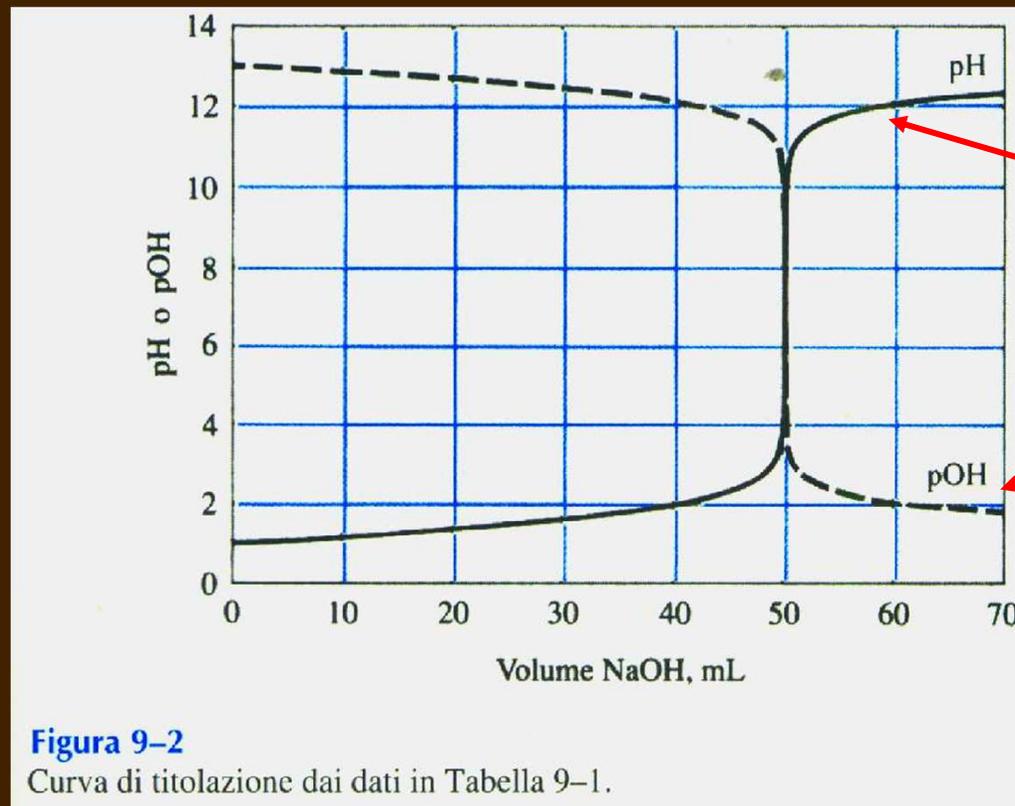
Volume di NaOH 0.100 M mL	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] mol/L	Volume di NaOH che causa una diminuzione di 10 volte di [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] mL	pH	pOH
0.00	$1.000 \times 10^{-1}$		1.00	13.00
40.91	$1.000 \times 10^{-2}$	40.91	2.00	12.00
49.01	$1.000 \times 10^{-3}$	8.11	3.00	11.00
49.90	$1.000 \times 10^{-4}$	0.89	4.00	10.00
49.99	$1.000 \times 10^{-5}$	0.09	5.00	9.00
49.999	$1.000 \times 10^{-6}$	0.009	6.00	8.00
50.00	$1.000 \times 10^{-7}$	0.001	7.00	7.00
50.001	$1.000 \times 10^{-8}$	0.001	8.00	6.00
50.01	$1.000 \times 10^{-9}$	0.009	9.00	5.00
50.10	$1.000 \times 10^{-10}$	0.09	10.00	4.00
51.01	$1.000 \times 10^{-11}$	0.91	11.00	3.00
61.11	$1.000 \times 10^{-12}$	10.10	12.00	2.00

### Titolazioni acido forte-base forte:

HCl con NaOH, KOH con  $\text{HNO}_3$  ecc.

### Titolazioni acido debole-base forte:

$\text{CH}_3\text{COOH}$  con NaOH, NaBrO con con  $\text{HNO}_3$  ecc.



**Figura 9-2**

Curva di titolazione dai dati in Tabella 9-1.

Curve di titolazione

ac. f.-base f.

e

base f. -ac. f.

La conformazione  
sigmoidale è del tutto  
generale.

# TEORIA DELLE TITOLAZIONI DI NEUTRALIZZAZIONE

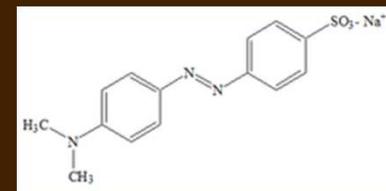
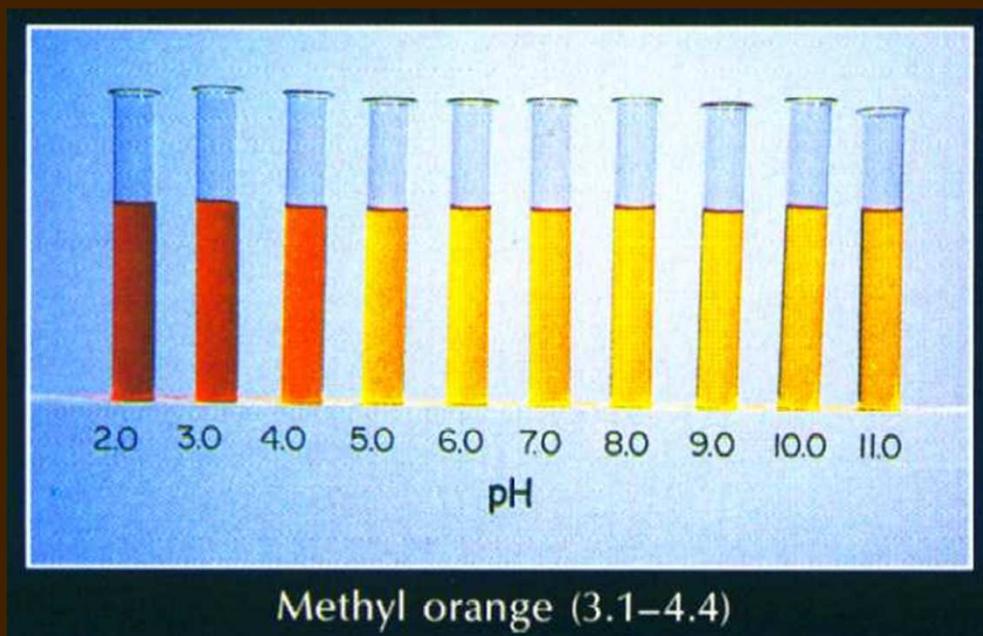
Gli **indicatori** normalmente usati per l'identificazione del punto di arresto di una titolazione acido-base sono **coppie coniugate acido/base** caratterizzate dal fatto che l'acido e la base coniugati (indicati con  $\text{HIn}$  e  $\text{In}^-$ ) hanno diverso colore.

Nel caso di un indicatore generico  $\text{HIn}$ , avente costante di dissociazione acida  $K_{\text{in}}$ , si ammette di riuscire a distinguere il colore dell'acido o della base coniugata quando il rapporto  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$  è uguale a 0,1 o 10, rispettivamente. L'intervallo di pH corrispondente a questa variazione del rapporto  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$  è ovviamente uguale

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{in}} \pm 1$$

Normalmente si assume che il viraggio di un indicatore avvenga in circa due unità di pH. Gli intervalli di viraggio riportati in tabella non sono perfettamente uguali a due unità di pH, o simmetrici a cavallo di  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{in}}$ , perché la diversa intensità delle colorazioni implica una diversa sensibilità visiva.

Qui sotto si può osservare la gamma di colori che il **metilarancio** assume in funzione del pH.



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.

Al fine di limitare l'errore di titolazione è opportuno sottrarre da  $V_{pa}$  il volume consumato nel corso di una *titolazione in bianco*,  $V_b$ , cioè quello ottenuto nella titolazione di un volume di soluzione uguale a quello dell'analita, contenente tutti i componenti del campione in esame (quindi anche l'indicatore) ma non l'analita stesso. Il volume consumato nella titolazione in bianco deve corrispondere a poche gocce di titolante. Per una corretta identificazione del p.a. è molto utile confrontare il colore della soluzione in esame con quello di due soluzioni contenenti l'indicatore nella sua forma acida ( $pH < pK_{in}$ ) e, rispettivamente, basica ( $pH > pK_{in}$ ).

**Tabella 10-1**

Alcuni importanti indicatori acido/base

Nome comune	Range di transizione, pH	$pK_a^*$	Variazione di colore†	Tipo di indicatore#
Blu di timolo	1.2–2.8	1.65§	R–G	1
	8.0–9.6	8.90§	G–B	
Giallo metile	2.9–4.0		R–G	2
Metil arancio	3.1–4.4	3.46§	R–O	2
Verde di bromocresolo	3.8–5.4	4.66§	G–B	1
Rosso metile	4.2–6.3	5.00§	R–G	2
Porpora bromoscresolo	5.2–6.8	6.12§	G–P	1
Blu di bromotimolo	6.2–7.6	7.10§	G–B	1
Rosso fenolo	6.8–8.4	7.81§	G–R	1
Porpora cresolo	7.6–9.2		G–P	1
Fenolftaleina	8.3–10.0		C–R	1
Timolftaleina	9.3–10.5		C–B	1
Giallo alizarina GG	10–12		C–G	2

\* Ad una forza ionica di 0.1

† B = blu; C = incolore; A = arancio; P = porpora; R = rosso, G = giallo

# (1) Tipo acido:  $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$ # (2) Tipo base:  $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$ § Per la reazione  $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$

## Titolazione di un acido forte con una base forte.

Il pH durante la titolazione può essere calcolato

prima del p.e.

Eq. 1

al p.e.

Eq. 2

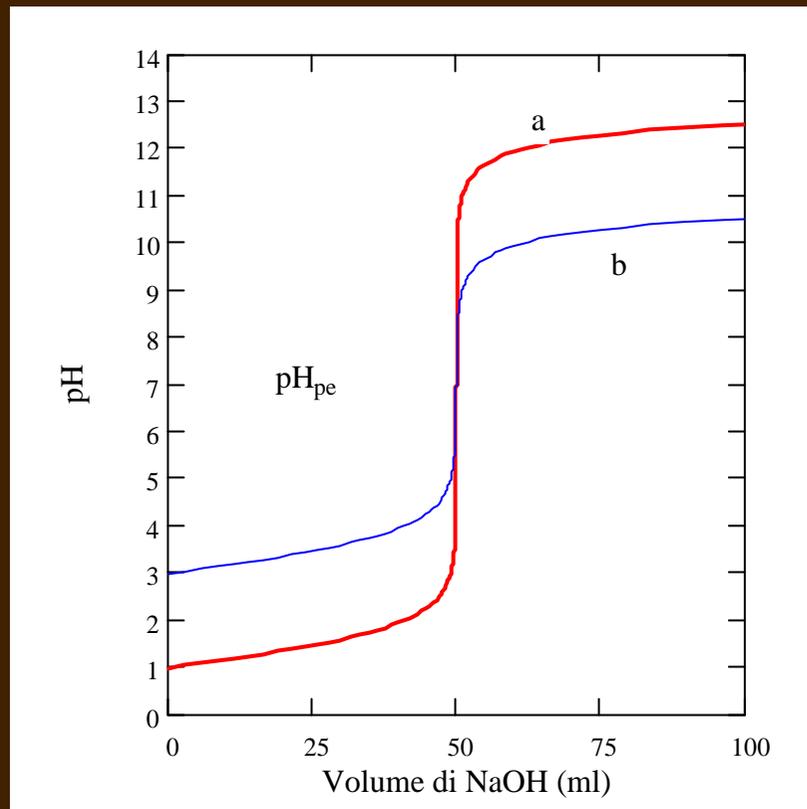
dopo il p.e.

Eq. 3

$$[\text{H}^+] = \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

$$[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$



Curve di titolazione di HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M (a) e di HCl 0,001 M con NaOH 0,001 M (b).

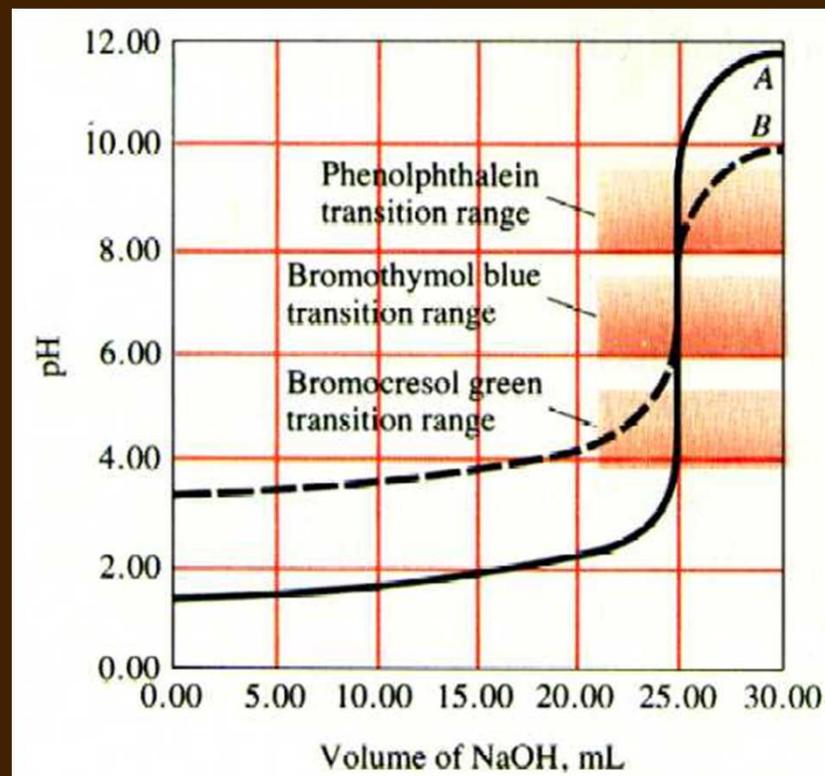
Perché  $C_a \cong C_b$  ?

Qual'è l'effetto della concentrazione?

## Scelta dell'indicatore

La figura riporta due curve di titolazione ottenute titolando

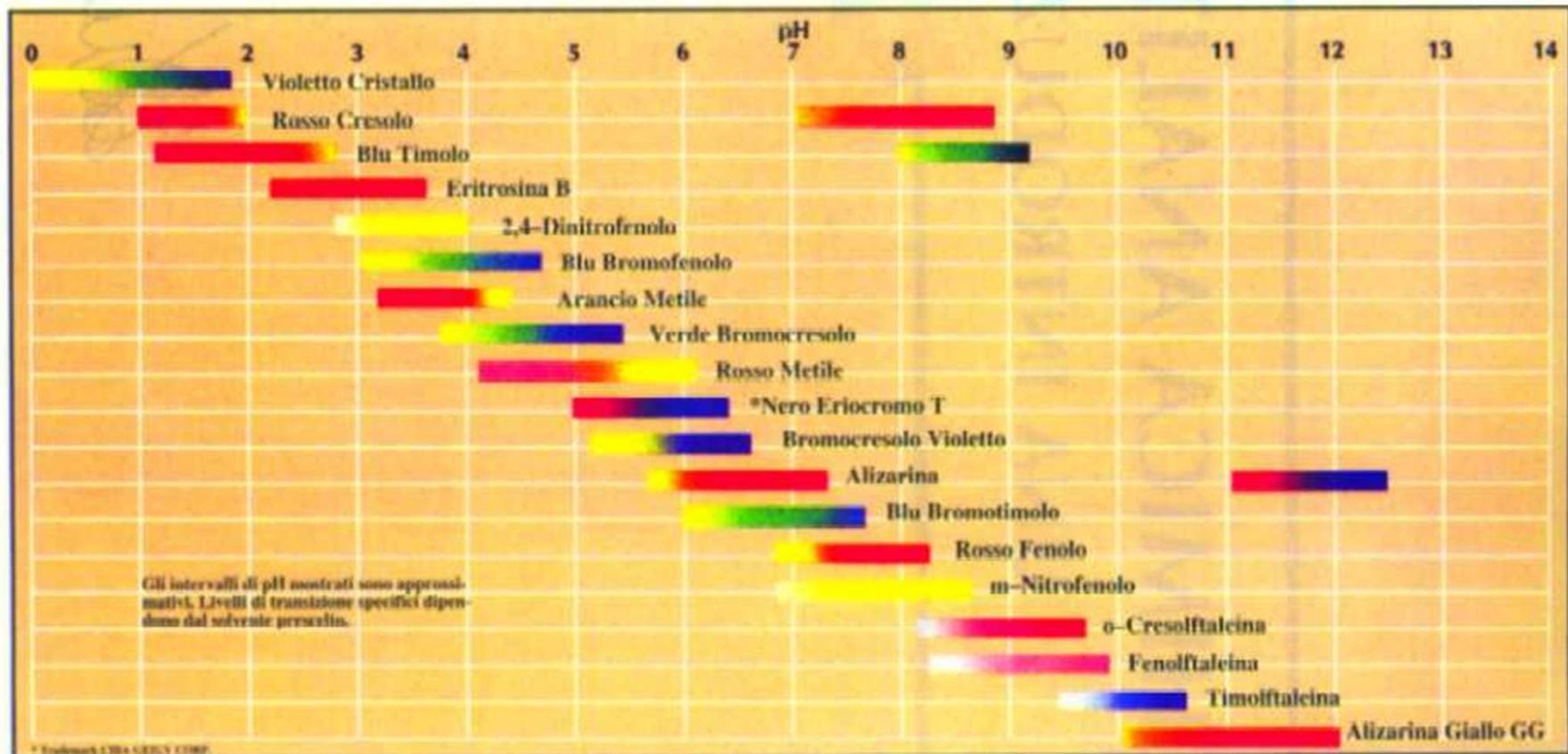
- HCl 0,05 M con NaOH 0,1000 M
- HCl 0,0005 M con NaOH 0,0010(00) M.



Quale indicatore scegliereste nei due casi?

Perché si commette un errore trascurabile anche se non ci si ferma al  $\text{pH}_{\text{pe}}$  ?

## Alcuni indicatori acido-base



## Calcolo del pH di soluzioni tampone

Sistema di 5 equazioni in 5 incognite:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_w = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-14} \\ K_a [\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+].[A^-] \\ C_A = [\text{Na}^+] \\ C_{\text{HA}} + C_A = [\text{HA}] + [A^-] \\ [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [A^-] \end{array} \right.$$

Come al solito esistono un'equazione esatta e più equazioni approssimate.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

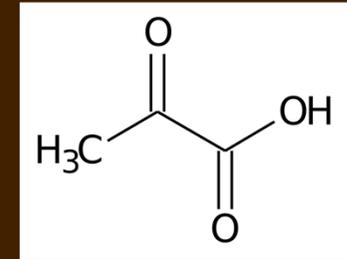
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_A}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

.....

Equazione di Henderson-Hasselbalch

❖ Calcolare il pH di una soluzione contenente ac. piruvico 0,02 M e piruvato di potassio 0,001 M.



$$C_{\text{HA}} := 0.02 \quad C_{\text{A}} := 0.001 \quad K_{\text{a}} := 0.0032$$

~~$$H := K_{\text{a}} \cdot \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}}} \quad H = 0.064$$~~

Dato che

$$H := K_{\text{a}} \cdot \frac{C_{\text{HA}} - H}{C_{\text{A}} + H}$$

$$H := \frac{-(K_{\text{a}} + C_{\text{A}}) + \sqrt{(K_{\text{a}} + C_{\text{A}})^2 + 4 \cdot K_{\text{a}} \cdot C_{\text{HA}}}}{2}$$

$$H = 6.171 \cdot 10^{-3}$$

Come prevedibile, in questo caso l'uso dell'equazione di Henderson-Hasselbalch porta ad risultato assolutamente sbagliato.

Di quanto è sbagliato?

Perché è sbagliato?

Perché spesso si può ipotizzare che

$$C_{\text{A}} \gg [\text{H}^+] \text{ e } C_{\text{A}} \gg [\text{OH}^-]$$

e

$$C_{\text{HA}} \gg [\text{H}^+] \text{ e } C_{\text{HA}} \gg [\text{OH}^-] ?$$

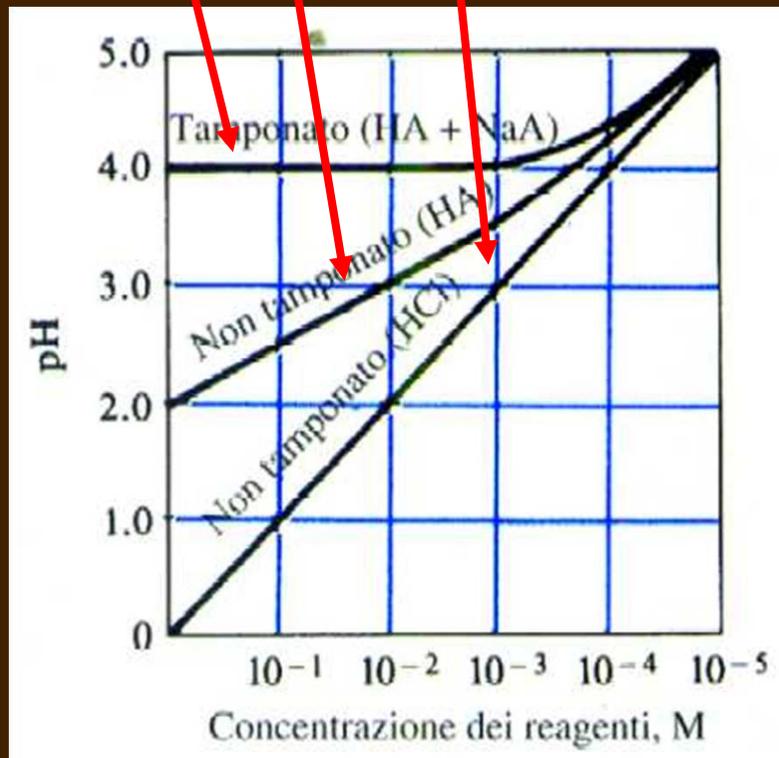
## Proprietà delle soluzioni tampone

Effetto della diluizione sul pH

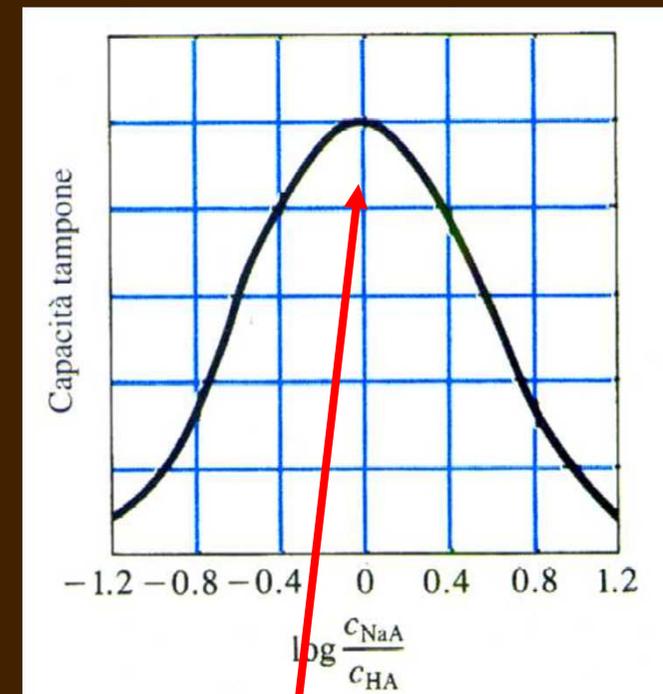
di una soluz. tampone ( $pK_a = 4$ ),

di un ac. debole

di un acido forte



Capacità tampone



$$pH = pK_a$$

## Esempi

❖ Spiegare intuitivamente perché la capacità tampone è massima a  $\text{pH} = \text{pK}_a$ .

Il pH dipende dal rapporto  $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$

$+2\text{H}^+$ ←	$C_{\text{HA}}/C_{\text{A}}$	$\rightarrow$ $-2\text{H}^+$
$52/48 = 1,08$	$50/50 = 1,00$	$48/52 = 0,92$
$97/3 = 32,2$	$95/5 = 19,0$	$93/7 = 13,3$
<b><math>99/1 = 99,0</math></b>	<b><math>97/3 = 32,3</math></b>	<b><math>95/5 = 19,0</math></b>

❖ Come si deve scegliere un sistema tampone dato il pH al quale si deve tamponare?

Anche le soluzioni contenenti una coppia coniugata di un acido poliprotico, quali per esempio le coppie coniugate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ , ecc., sono soluzioni tampone. Gli acidi poliprotici costituiscono quindi sistemi tampone multipli.

In laboratorio non conviene preparare una soluzione tampone mescolando le quantità *calcolate* di acido e base coniugati.

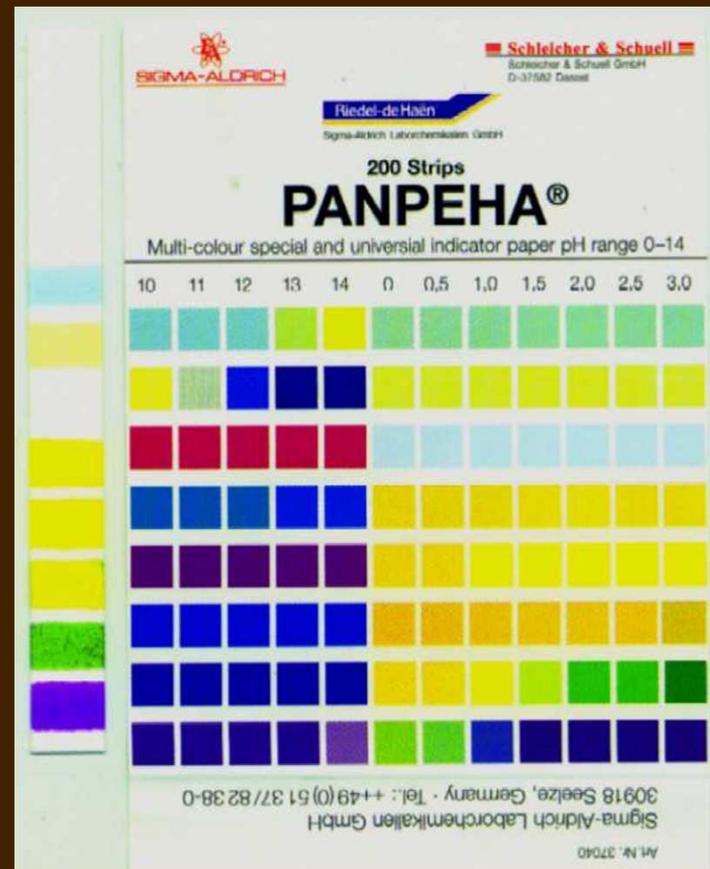
Infatti, le equazioni per il calcolo del pH delle soluzioni tampone forniscono soluzioni *approssimate*, in quanto nell'applicarle bisognerebbe usare le attività e non le concentrazioni: specialmente nel caso di soluzioni tampone caratterizzate da una elevata forza ionica e/o in presenza di specie recanti cariche multiple (ioni fosfato, citrato, ecc.), le attività in soluzione sono significativamente minori delle concentrazioni calcolate.

Inoltre, nel caso la temperatura fosse diversa da  $25^\circ\text{C}$ , nei calcoli bisognerebbe usare i valori delle varie costanti di equilibrio validi alla temperatura di lavoro.

Il metodo di preparazione più conveniente consiste nel portare in soluzione, in un matraccio tarato, la quantità di base o di acido coniugati necessaria per realizzare la molarità richiesta, portare il pH al valore corretto mediante aggiunte successive di base forte o, rispettivamente, acido forte concentrati (all'incirca 1 M) e quindi portare a volume.

Se il pH finale non deve essere controllato con molta precisione, l'operazione può essere effettuata anche leggendo il pH con cartine indicatrici: ne esistono di *indelebili* (che non contaminano la soluzione) e che permettono la misurazione del pH a  $\pm 0,1-0,3$  unità.

Altrimenti è necessario usare un elettrodo a vetro ed un pHmetro



## Titolazione di un acido debole con una base forte.

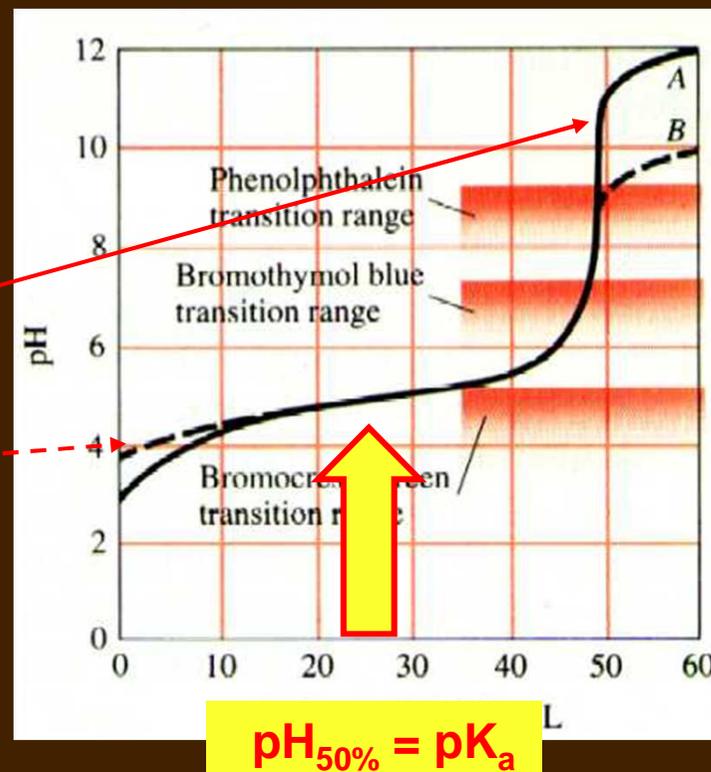
Riuscite a individuare le equazioni approssimate per calcolare la curva di titolazione a fianco?

*ac. acetico 0,1M con NaOH 0,1000M*

*ac. acetico 0,001M con NaOH 0,0010 M*

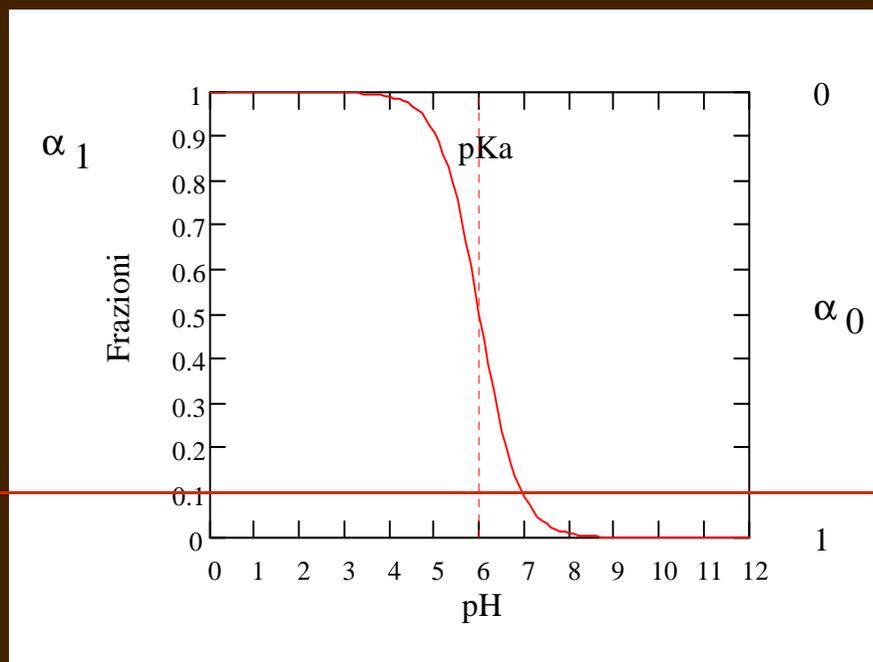
Perché nella prima metà della titolazione la curva è diversa da quelle relative alla titolazione di un acido forte con una base forte?

Qual'è il pH a metà titolazione?



## Diagrammi di distribuzione

Il diagramma di distribuzione è la rappresentazione delle frazioni dissociate ed associate delle coppie coniugate acido-base deboli in funzione del pH.



$$\alpha_1 = \frac{[HA]}{C_a} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

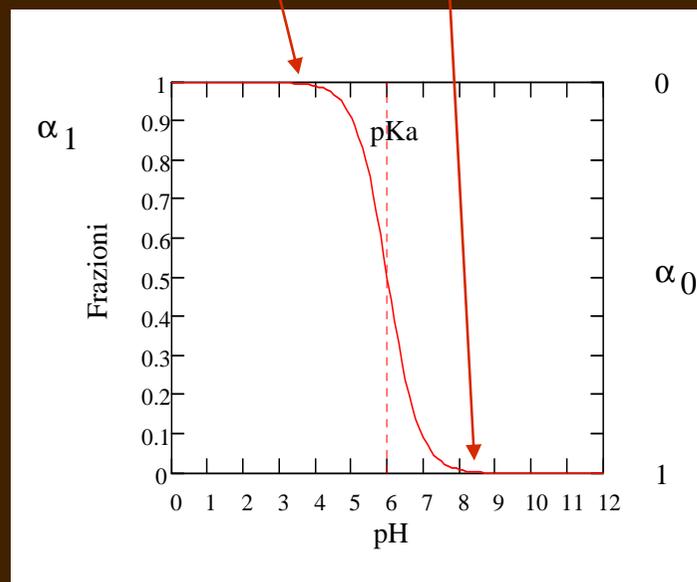
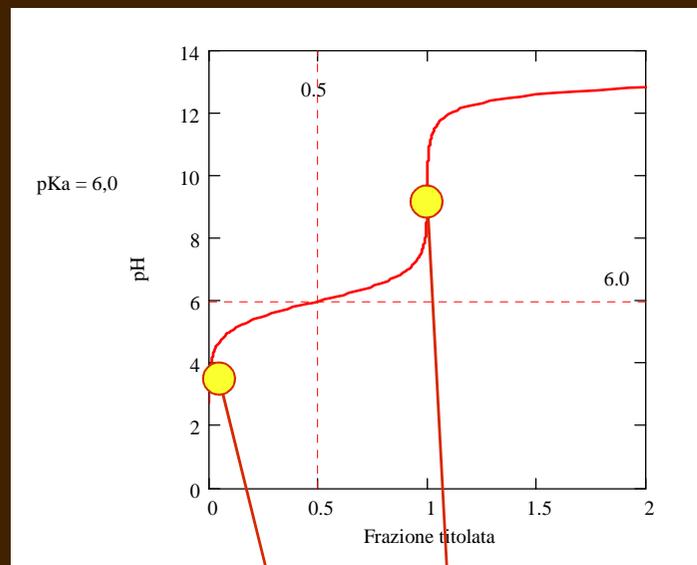
$$\alpha_0 = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

Per ogni variazione di un ordine di grandezza del rapporto

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[A^-]}{[HA]}$$

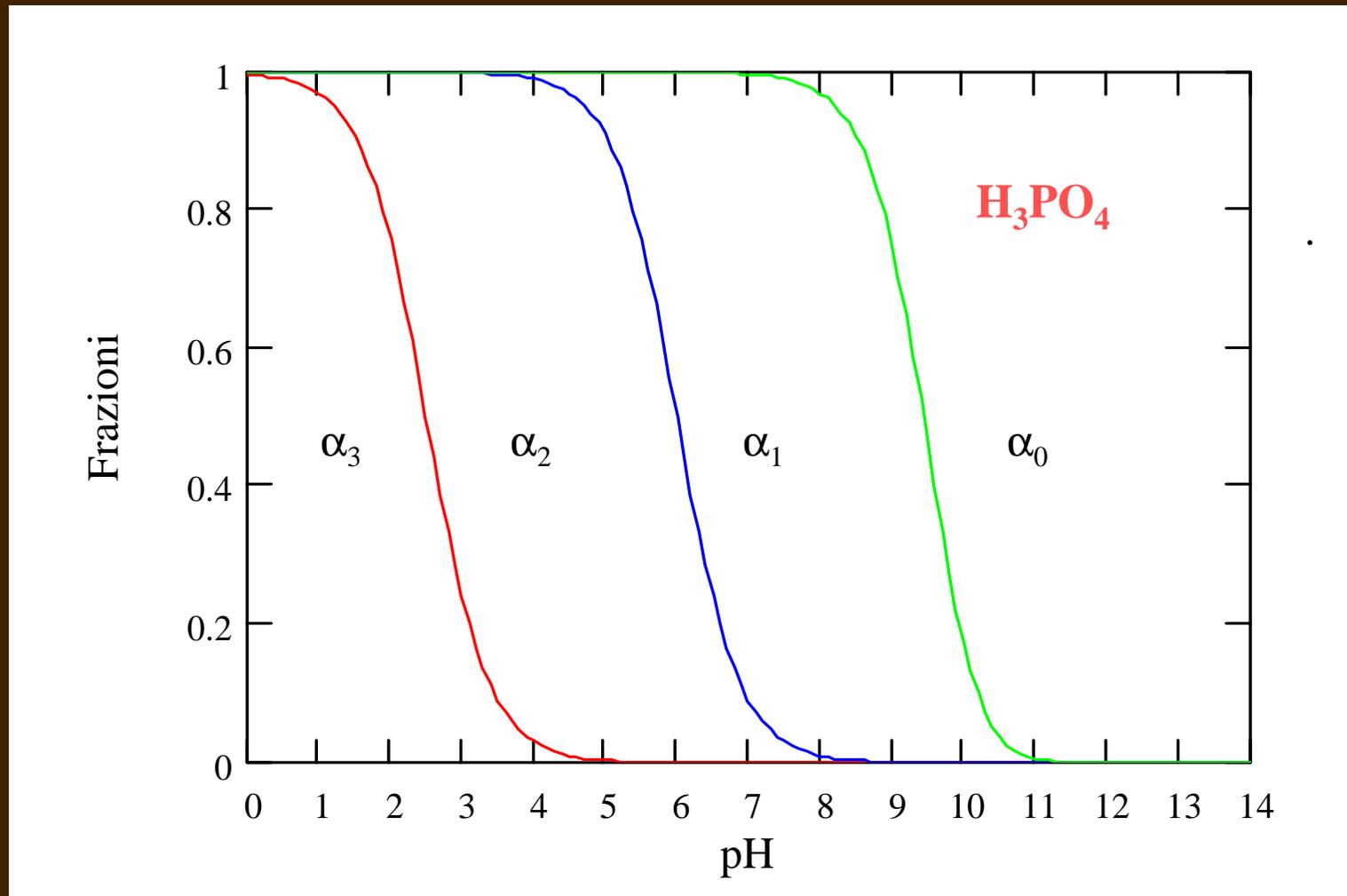
si ha...

pH	$\alpha_1$	$\alpha_0$
pKa - 4	0,9999	0,0001
pKa - 3	0,9990	0,0009
pKa - 2	0,9900	0,0099
pKa - 1	0,9090	0,0909
pKa	0,5000	0,5000
pKa + 1	0,0909	0,9090
pKa + 2	0,0099	0,9900
pKa + 3	0,0009	0,9990
pKa + 4	0,0001	0,9999

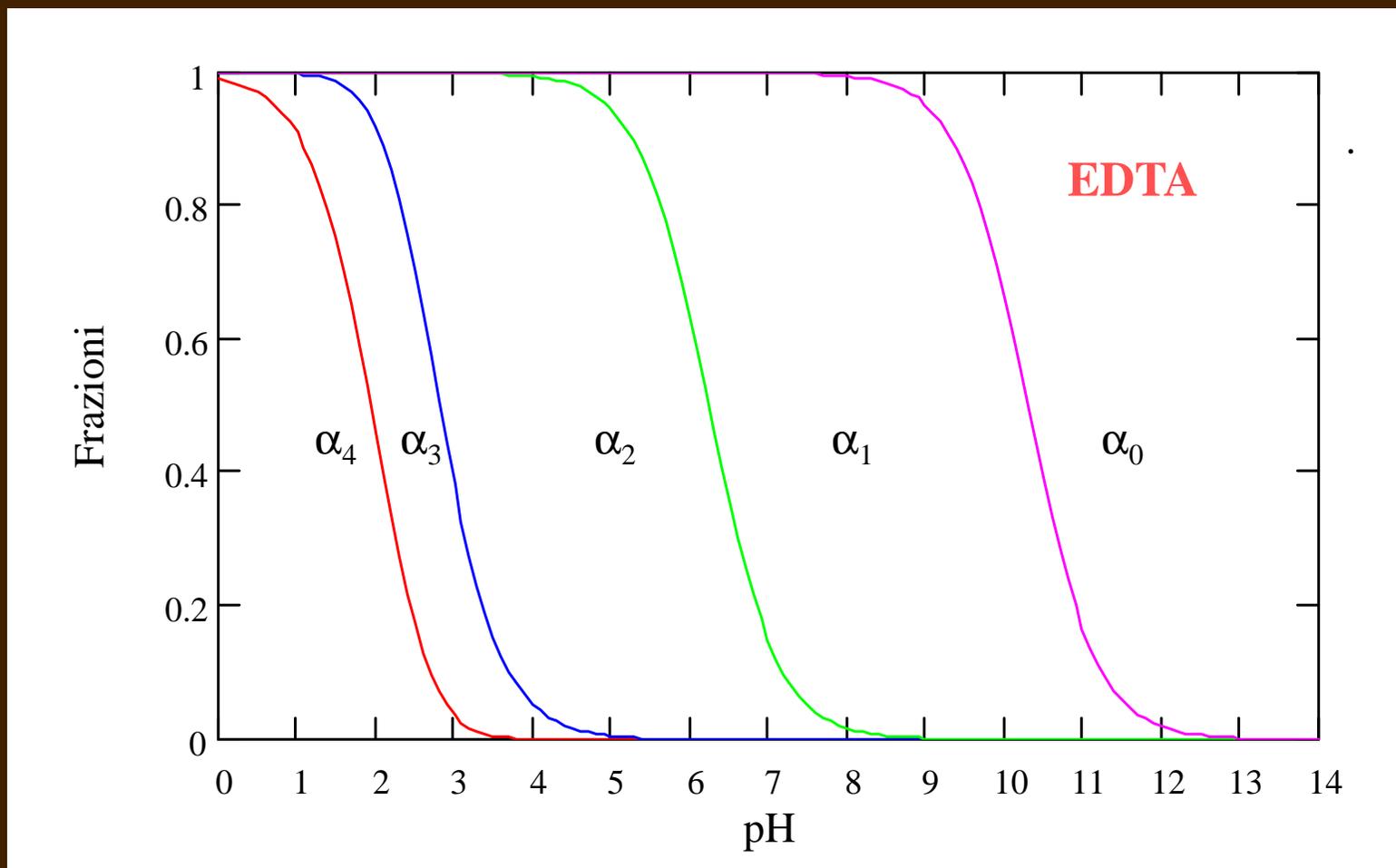


Cosa si può concludere confrontando la curva di titolazione di un ac. debole con una base forte e il diagramma di distribuzione della coppia coniugata alla quale l'acido appartiene?

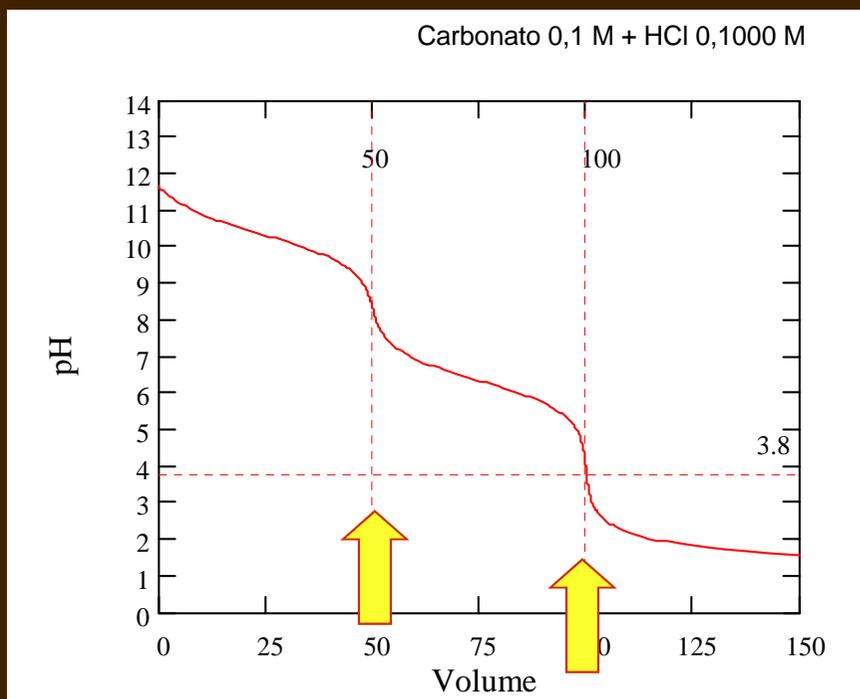
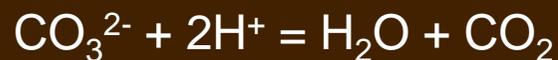
## Diagrammi di distribuzione degli acidi poliprotici (dal testo di consultazione)



## Diagrammi di distribuzione degli acidi poliprotici (dal testo di consultazione)



## Titolazione del carbonato sodico con HCl



Le titolazioni di acidi e basi poliprotici sono trattate nel Cap. 12 (non inserito nel programma). Questa diapositiva è tutto quello che serve.

Quali sono le differenze con le titolazioni viste in precedenza?

- 🚦 si tratta della titolazione di una base debole con un acido forte
- 🚦 la base debole è poliprotica
- 🚦 sono visibili 2 salti di pH e determinabili 2 punti di equivalenza
- 🚦 il secondo salto di pH è più netto del primo
- 🚦 titolando in presenza di metilarancio si determina il secondo p.a.

## APPLICAZIONI DELLE TITOLAZIONI DI NEUTRALIZZAZIONE

Le applicazioni delle titolazioni di neutralizzazione sono numerose.

Nel campo dell'analisi elementare ricordiamo tra tutti il metodo Kjeldhal per la determinazione del contenuto proteico dei cereali, delle carni e di altri prodotti biologici.

Il principio del metodo è il seguente:

- 🚩 il campione viene decomposto in ac. solforico concentrato bollente per mineralizzarlo e trasformare l'azoto nello ione  $\text{NH}_4^+$  (carbonio e idrogeno sono trasformati in  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ; i gruppi nitro e azo sono trasformati in  $\text{N}_2$  o  $\text{NO}_x$ , e quindi possono essere persi ai fini del bilancio dell'azoto elementare – il problema può essere ridotto trattando il campione con ac. solforico contenente riducenti quali l'ac. salicilico ed il tiosolfato di sodio);
- 🚩 la soluzione viene raffreddata, diluita e resa basica;
- 🚩 l'ammoniaca liberata viene distillata, raccolta in una soluzione acida e determinata mediante una titolazione di neutralizzazione.

## **UNITA' DI DISTILLAZIONE mod. UDK 126D (tecno-lab )**

Distillatore in corrente di vapore per la determinazione di azoto ammoniacale, azoto proteico (Kjeldahl o distillazione alcalina diretta), azoto nitrico (dopo riduzione), fenoli, acidi grassi volatili, cianuri, anidride solforosa, ecc.... in prodotti come cereali, mangimi, alimenti, bevande, acqua, terreni, prodotti chimici.



## TITOLAZIONE DEL CARBONATO SODICO CON HCL

**Reattivi:** HCl concentrato, carbonato sodico, metilarancio.

**Vetreteria:** un essiccatore, una buretta da 50 mL tarata in decimi di mL, navicelle di polipropilene, due\* bicchieri da 50 mL, una beuta da 250 mL, una spruzzetta di acqua deionizzata, un pallone tarato da 1 L, un imbuto.

*\* nel caso si decida di preparare due soluzioni di riferimento dell'indicatore in forma acida e basica.*

**Preparazione della soluzione 0,1 M di HCl:** conoscendo il peso molecolare dell'acido ( $MW_{HCL} = 36,461$  g/mole), la sua densità ( $d$  in g/mL) e la sua percentuale in peso ( $P$ ) si può calcolare la molarità mediante la formula

$$M_{HCl} = 10 \cdot d \cdot P / MW_{HCL}$$

pertanto il volume di acido da prelevare con il cilindro e da portare a 1,0 L per ottenere una soluzione 0,1 M è  $V = 100 / M_{HCl}$  mL =  $10 \cdot MW_{HCL} / d \cdot P$  mL.

**Soluzione di indicatore (già preparata):** Il metilarancio (ac. p-dimetilammino-azobenzen-solfonico) vira dal rosso al giallo nell'intervallo di pH 3,0-4,5.

**Preparazione della soluzione di carbonato sodico:** pesare c.e. 0,2 g ( $P_{Na_2CO_3}$ ) di carbonato puro per analisi anidro ( $MW_{Na_2CO_3} = 105,989$  g/mole) nella navicella; con l'aiuto di una spruzzetta di acqua deionizzata trasferirlo quantitativamente in una beuta da 250 mL (il volume finale deve essere all'incirca di 80 mL comprese le acque di lavaggio della navicella).

**Titolazione:**

1. avvinare una buretta da 50 mL *pulita* con circa 5-10 mL dell'acido cloridrico da standardizzare, riempirla e azzerarla (attenzione alle bolle nel beccuccio);
2. aggiungere due gocce di metilarancio alla soluzione di carbonato (la soluzione si colora di giallo tenue) e titolare con l'acido sotto agitazione (lavare periodicamente le pareti della beuta, usando la spruzzetta, per portare in soluzione eventuali goccioline di reattivo schizzate di esse) fino a che il colore della soluzione vira al giallo arancione;
3. per una più sicura identificazione del colore dell'indicatore durante la titolazione, appoggiare la beuta su di un foglio di carta da filtro; eventualmente riempire due beaker da 50 mL con due soluzioni di metilarancio in forma acida (20 mL di acqua deionizzata + 2 gocce di metilarancio + qualche goccia di HCl 0,1M) e basica (20 mL di acqua deionizzata + 2 gocce di metilarancio) in modo che durante la titolazione sia possibile confrontare il colore della soluzione in esame con quello delle due soluzioni di riferimento;
4. leggere il volume al punto di arresto a due cifre decimali ( $V_{\text{HCl}}$ , mL);
5. ripetere la titolazione fino ad ottenere una deviazione standard *soddisfacente*;

6. eventualmente eseguire una titolazione in bianco (come sopra ma senza aggiungere il carbonato) per sottrarre da  $V_{HCl}$  il volume necessario per il viraggio dell'indicatore.
7. eventualmente, non appena osservato il viraggio, si può riscaldare la soluzione all'ebollizione, in modo da allontanare l'anidride carbonica presente: il pH aumenta e quindi il viraggio retrocede\*. Dopo raffreddamento si riprendono le aggiunte di acido fino al nuovo viraggio.

### Stesura della relazione di lavoro:

La reazione di titolazione è la seguente



e quindi la molarità  $M$  è data dalla relazione

$$M_{\text{HCl}} = 2000 P_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / (\text{MW}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{HCl}})$$

Valutare l'intervallo di fiducia e riferire il risultato al Docente.

\* Il sistema  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$  è una soluzione tampone. Allontanando la  $\text{CO}_2$ , si elimina l'ac. coniugato. La capacità tampone diminuisce, il salto di pH al 2° p.e. è più netto.