

TITOLAZIONI

analisi volumetriche

14.11.2019

Titolazione = tecnica quantitativa adoperata per determinare **la concentrazione incognita** di una o più specie in soluzione.

Titolare il composto **A** significa determinare la sua **concentrazione in soluzione**. (M, N, m, g/L, %,.....)



Successivamente si può calcolare la massa di **A** contenuta nella soluzione (di solito: mg, g, kg, %, etc)

COME SI FA ?

Ci vogliono 2 soluzioni:

1) SOLUZIONE A TITOLO INCOGNITO:

soluzione contenente la specie **A** della quale si vuole determinare la concentrazione:

es. soluzione contenente una quantità incognita di HCl.

2) SOLUZIONE STANDARD:

soluzione contenente una **quantità nota** di reagente **B** che deve reagire con **A** quantitativamente $A + B \rightarrow C + D$

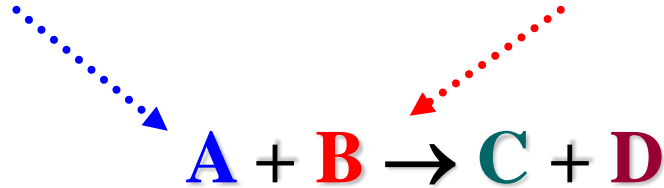
es. soluzione contenete una quantità nota di NaOH



Quantità
incognita

Quantità
nota

Sia **A** la specie da titolare e **B** quella a titolo noto (**standard**)



Per titolare la soluzione contenente **A** è necessario conoscere il n° di moli (o più precisamente di **equivalenti**) della soluzione standard contenente **B** che reagiscono completamente con un certo volume di **A**.

La **soluzione standard** può essere stata

- acquistata così com'è (ci si deve fidare)
- preparata **per pesata**,
- preparata **per diluizione**
- se ne può conoscere la concentrazione per precedente **titolazione**.

Nelle titolazioni si esprime la concentrazione in **normalità**

Riassunto sul concetto di normalità

- **Normalità (N)** di una soluzione: n° equivalenti di soluto contenuti in un litro di soluzione.

per solido: n° di equivalenti = g / me

per soluzione: n° equivalenti = N × V(L)

si osservi l'analogia tra normalità e molarità

per solido: n° di moli = g / mm

per soluzione: n° di moli = M × V(L)

me per acidi =

mm / n° H⁺

me per basi =

mm / n° OH⁻

me per redox =

mm / n° elettroni scambiati

M e N coincidono per acidi e basi monoprotiche!!!

HCl, HF, CH₃COOH, HNO₃, NaOH, KOH, LiOH,..

$$me = mm$$

$$N = M$$

H₂SO₄, Ca(OH)₂,..

$$me = mm / 2$$

$$N = 2 \times M$$

MnO₄⁻ + 5e⁻ + 8H⁺ → Mn²⁺ + 4H₂O

$$me = mm / 5$$

$$N = 5 \times M$$

La normalità è uguale oppure un multiplo della molarità

Esempio

Determinare la N di una soluzione del volume di 250.0 mL contenente 4.000 g di NaOH.

$$m_m = 40.00 \text{ g mol}^{-1} \quad m_e = m_m \quad \text{perché 1 solo gruppo OH}$$

$$n^\circ \text{ eq} = 4.000 \text{ g} / 40.00 \text{ g eq}^{-1} = 0.1000 \text{ eq}$$

$$0.1000 \text{ eq} : 250.0 \text{ mL} = x \text{ eq} : 1000 \text{ mL}$$

$$x = 0.4000 \text{ eq in 1 L}$$

$$N = 0.4000 \quad (= M \text{ dato che } n^\circ \text{ OH}^- = 1)$$

Determinare la N e M di una soluzione del volume di 100.0 mL contenente 9.800 g di H_2SO_4

$$m_e = m_m / 2 = 49.00 \text{ g eq}^{-1}$$

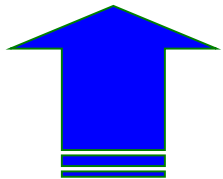
$$n^\circ \text{ eq} = 9.800 \text{ g} / 49.00 \text{ g eq}^{-1} = 0.2000$$

$$0.2000 \text{ eq} : 100.0 \text{ mL} = x \text{ eq} : 1000 \text{ mL}$$

$$x = 2.000 \text{ eq in 1 L}$$

$$N = 2.000$$

$$M = N / 2 = 1.000 \text{ (infatti sono presenti 2 H}^+\text{)}$$



In tutti i casi presi in esame nel laboratorio pratico

mm = me

In questo caso n. equiv = n. moli quindi $M = N$

Qual è lo scopo di una titolazione?

individuare il punto equivalente

si raggiunge quando, aggiungendo con una buretta una soluzione nell'altra, il

n° di equivalenti di un reattivo A = n° di equivalenti di un reattivo B con cui reagisce quantitativamente:

$$n^{\circ} \text{ eqA} = n^{\circ} \text{ eqB}$$

Secondo le necessità **A** può stare nella buretta e **B** nella beuta o **viceversa**



becker o beuta con collo largo

ricordando che per un solido $n^\circ \text{ eq.} = g/me$ (1)

per soluto in soluz. $n^\circ \text{ eq.} = N \times V(L)$ (2)

$$n^\circ \text{ eqA} = n^\circ \text{ eqB}$$

a seconda delle esigenze si può adoperare sia la (1) che la (2).

Se lo standard **B** è un solido (che viene diluito con una quantità imprecisata di acqua in un becker o in una beuta) e il soluto da titolare **A** è in soluzione nella buretta

$$g_B/me_B = N_A \times V_A$$

Se lo standard **B** è in una soluzione a titolo noto e il soluto da titolare **A** è anch'esso in soluzione nella buretta

$$N_B \times V_B = N_A \times V_A$$

Tutte le reazioni chimiche sono delle titolazioni?

NO

Quali proprietà deve avere una reazione per essere una titolazione?

- 1) Rapida (secondi)**
- 2) Equilibrio spostato ragionevolmente a destra**
- 3) Equazione chimica ben nota senza reazioni collaterali**
- 4) Deve esistere un metodo per individuare il punto equivalente con elevate accuratezza e precisione**

Natura delle reazioni più comunemente adoperate nelle titolazioni:

- 1) Acido-base** det. [acido] o [base]
- 2) Formazione di complessi** det. [ioni metallici]
- 3) Ossidoriduzione** det. [ossidati] o [riducenti]
- 4) Precipitazione** det. [ioni]

LE SOLUZIONI **STANDARD**, CIOÈ QUELLE A TITOLO NOTO, DOVREBBERO ESSERE FATTE POSSIBILMENTE CON COMPONENTI DETTI **STANDARD PRIMARI**.

STANDARD PRIMARIO

composto da usarsi come riferimento per le titolazioni.

Requisiti per uno standard primario

- 1) Chimicamente molto puro o facilmente purificabile.**
- 2) Stabile nel tempo.**
- 3) Stabile all'atmosfera, non igroscopico (non assorbe umidità dell'aria) e non reattivo con CO_2 o con O_2 .**
- 4) Di peso equivalente elevato per minimizzare gli errori dovuti alla pesata.**
- 5) Facilmente reperibile e poco costoso.**

NATURA STANDARD	DELLO	STANDARD	SERVE PER TITOLARE
ACIDO		$C_8H_5KO_4$ (K idrogeno o-ftalato) (OF) $KH(IO_3)_2$ HCl (miscela azeotropica)	BASI
BASE		Na_2CO_3 $H_2NC(CH_2OH)_3$ (tris) $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$ (borace)	ACIDI
OSSIDANTE		$K_2Cr_2O_7$, KIO_3	RIDUCENTI
RIDUCENTE		$Na_2C_2O_4$ (ossalato di Na)	OSSIDANTI
PRECIPITANTE		NaCl	IONI METALLICI
COMPLESSANTE		EDTA - sale bisodico	IONI METALLICI

Gli **standard primari**, grazie alle loro qualità, **possono essere pesati con grande precisione, accuratezza e sensibilità.**

Standard secondario

composto che per le sue caratteristiche non si presta come standard primario, ma le cui soluzioni possono essere usate per titolazioni dopo essere state preventivamente titolate con uno standard primario.

Esempio. NaOH non è uno standard primario perché è molto igroscopico (assorbe l'umidità dell'aria) e assorbe CO_2 formando miscele di $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Se si pesa una certa quantità di NaOH preso da un recipiente, non si può sapere quanto sia veramente la % di NaOH puro, **di acqua** e di **altri composti carbonatati presenti**.

Tuttavia, se le soluzioni da NaOH vengono titolate preventivamente con ftalato acido di K ($C_8H_5KO_4$) **che è un acido monoprotico standard primario**, esse diventano **standard secondari** e, se adoperate entro breve tempo (qualche ora), possono essere adoperate per titolare acidi.

È ovvio che più passaggi si fanno e più aumentano gli errori di misura.

Tuttavia spesso l'uso di standard secondari è la strada più pratica da seguire.

COME FARE A VALUTARE QUANDO

IL NUMERO DI EQUIVALENTI DI A

È UGUALE

AL NUMERO DI EQUIVALENTI DI B?

Il punto di equivalenza (o punto equivalente) si raggiunge quando:

$$n^{\circ}\text{eqA} = n^{\circ}\text{eqB}$$

Si osserva che in vicinanza a tale condizione la specie chimica titolata (quella che sta nella beuta)


subisce una brusca variazione della sua concentrazione


Punto finale della titolazione

In generale, **il punto di equivalenza** in una titolazione non è mai determinabile sperimentalmente ed è **solo teorico**.

È possibile osservare, invece, il **punto finale della titolazione**: punto che viene determinato dall'osservazione della variazione di proprietà fisiche della soluzione legate con la variazione della concentrazione delle specie chimiche.

L' **accuratezza** della titolazione è tanto migliore quanto minore è la differenza tra il **punto di equivalenza** ed il **punto finale di titolaz.**


solo teorico


sperim.determinabile

L'insufficiente **precisione o accuratezza** del sistema,

le troppo piccole variazioni fisiche o

la scarsa abilità dell'operatore nel rilevarle

sono fonte di un **errore analitico detto errore di titolazione.**

Per determinare **il punto finale della titolazione** è necessario trovare un **metodo analitico** che permetta di evidenziare la relativamente grande **variazione di concentrazione** di una o più specie chimiche nell'intorno del punto equivalente.

Riassumendo

Non c'è un metodo per determinare esattamente quando $n^{\circ}\text{eqA} = n^{\circ}\text{eqB}$ nessuno può contare gli atomi o gli ioni **B**

Tuttavia il $n^{\circ}\text{eqA}$ nella beuta sono **inizialmente in eccesso** rispetto al $n^{\circ}\text{eqB}$ che sono aggiunti dalla buretta e con i quali reagiscono quantitativamente. $n^{\circ}\text{eqA} > n^{\circ}\text{eqB}$

Quando dopo una certa quantità di **B** aggiunta ---> $n^{\circ}\text{eqA} < n^{\circ}\text{eqB}$ e quindi tutto **A** ha reagito e la sua concentrazione in soluzione ---> 0



È possibile stimare con elevata accuratezza e precisione quando nel sistema da $n^{\circ}\text{eqA} > n^{\circ}\text{eqB}$ si passa a $n^{\circ}\text{eqA} < n^{\circ}\text{eqB}$ dall'osservazione della variazione di proprietà fisiche

Esempi

- Nelle titolazioni **acido-base**, si osserva nelle immediate vicinanze del punto di equivalenza una grande variazione della **$[\text{H}_3\text{O}^+]$** .
- Nelle titolazioni **complessometriche e in quelle di precipitazione**, si osserva nelle immediate vicinanze del punto di equivalenza una grande variazione della **[ione metallico]**.
- Nelle titolazioni **redox** si osserva al punto di equivalenza una grande variazione della **[ossidante]** o di **[riducente]**.

La grande variazione di concentrazione di un reattivo, che si osserva quando si raggiunge il punto finale della titolazione, è in genere accompagnato anche da evidenti variazioni che si vedono o si misurano delle proprietà delle soluzioni:

ad esempio

- Colore del reagente, della sostanza da titolare o di un indicatore.
- Differenza di potenziale tra due elettrodi in soluzione.
- Conducibilità elettrica della soluzione.
- Corrente che passa attraverso la soluzione.

- Indice di rifrazione della soluzione.

- Temperatura della soluzione.

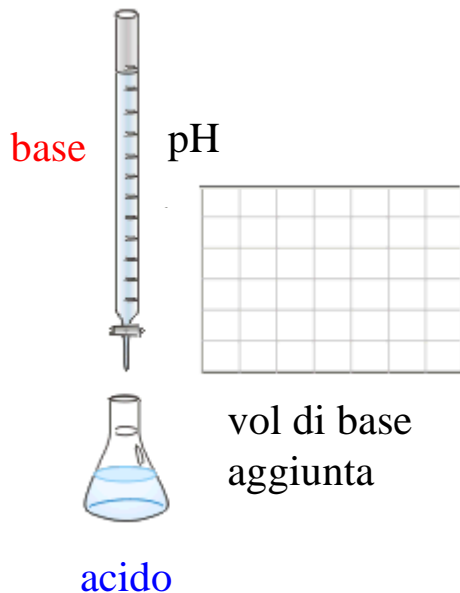
- Intorbidamento dovuto alla formazione o scomparsa di una fase insolubile.

Se nel corso di una titolazione,

in concomitanza col raggiungimento del punto di equivalenza si riesce a evidenziare almeno uno dei fenomeni prima riportati

allora

si può determinare il punto finale della titolazione



Nell'es. ad un **acido forte** nella beuta viene aggiunta una **base forte** dalla buretta:
all'inizio $nEq_{\text{acido}} > nEq_{\text{base}}$

Dopo l'aggiunta di una certa aliquota di **base**, $nEq_{\text{acido}} < nEq_{\text{base}}$ ovvero la **base** è in eccesso e il pH subisce una forte variazione.

Esempi di calcolo delle concentrazioni per titolazione

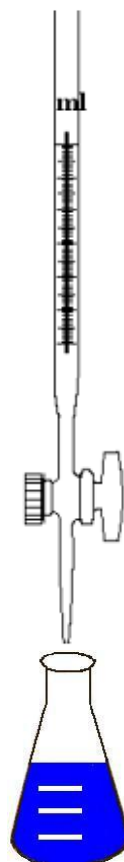
La soluzione standard può essere messa nella beuta o nella buretta, a seconda delle necessità.

Esempio 10.0 mL di una soluzione dalla concentrazione incognita di un composto **B** (con $m_m = 300.0 \text{ g mol}^{-1}$) sono posti in una beuta. Il punto di titolazione si raggiunge dopo aggiunta di 26.3 mL di una soluzione standard di un composto **A** con $\text{conc.} = 0.01000 \text{ M}$.

Determinare la concentrazione del composto **B** e quanti g di esso sono contenuti nei 10.0 mL.

si consideri $m_e = m_m$

soluz. A
standard



soluz. B
incognita

al punto equivalente $eq_A = eq_B$ cioè $mol_A = mol_B$ dato che $m_e = mm$

ma $mol = M \times V(L)$ quindi

$$M_A \times V_A = M_B \times V_B$$

$$M_B = 0.01000 \times 26.3 / 10.0 = 0.0263$$

in 10.0 mL sono pertanto contenuti:

$$0.0263 \text{ mol} : 1000 \text{ mL} = X \text{ mol} : 10.0 \text{ mL}$$

$$X = 0.000263 \text{ mol} = 0.0789 \text{ g di } \mathbf{B}$$

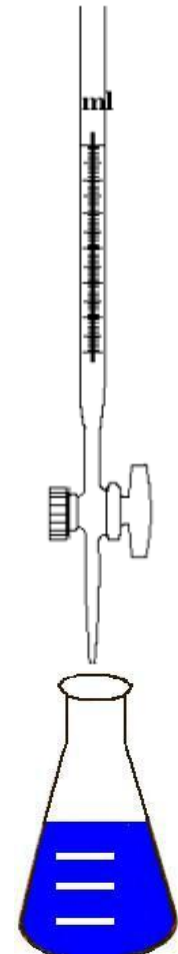
Esempio. 0.3365 g di uno standard primario **A** ($m = 320.15$) sono messi in una beuta e sciolti con una **imprecisata** aliquota di acqua. Da una buretta viene aggiunta una soluzione di un composto **B** di cui si vuole conoscere la concentrazione.

Il punto equivalente si raggiunge quando dalla buretta sono stati aggiunti 23.4 mL di soluzione.
Determinare la concentrazione di **B**.

si sa che $m_A = m_B$ sia per A che per B

soluz. B
incognita

standard A



La quantità di acqua aggiunta nella beuta non cambia il numero di eq di **A** presenti che **sono determinati unicamente dalla pesata effettuata e non dalla diluizione.**

Questo significa anche che la beuta potrebbe anche essere bagnata prima della pesata di **A** senza che tale fatto pregiudichi l'accuratezza del metodo.

al punto equivalente $\text{mol}_A = \text{mol}_B$

$$\text{mol}_A = g_A / \text{mm}_A = 0.3365 \text{ g} / 320.15 \text{ g mol}^{-1} = 0.001051$$

$$\text{mol}_A = \text{mol}_B = M_B \times V_B(\text{L})$$

$$M_B = \text{mol}_B / V_B = 0.001051 / 0.0234 \text{ L}$$

$$M_B = 0.0449$$

Una cisterna con $V = 1000$ l contiene una specie A, con $p_m = 80.0$, della quale si vuole conoscere la concentrazione e i g totali presenti.

Con una pipetta tarata vengono prelevati 100.0 mL dalla cisterna e diluiti in un matraccio tarato con $V = 1.000$ che viene portato a volume con H_2O .

50.0 ml di questa soluzione vengono messi in una beuta e titolati da 2.5 ml di una soluzione contenente uno standard B ottenuta sciogliendo 5.000 g di B in 100.0 ml ($p_m = 400$).

Quel è la concentrazione di A nella cisterna? Quanti g di A sono presenti nella cisterna?

$$M = N$$

$$\text{molB sciolte in 100 ml} = 5 \text{ g}/400 = 0.0125$$

$$\text{MB} = 0.0125/0.1 = 0.125$$

neqA = neqB al punto di titolazione

$$\text{MA} \times \text{VA} = \text{MB} \times \text{VB}$$

$$\text{MA} \times 50 \text{ ml} = 0.125 \times 2.5 \text{ ml} \quad \text{MA nel matraccio} = 0.00625$$

$$\text{MA nella cisterna} = 0.00625 \times 10 = 0.0625$$

$$\text{mol A nella cisterna} = 0.0625 \times 1000 = 62.5$$

$$\text{g A nella cisterna} = 62.5 \times 80 = 5000$$

Un pezzo di acciaio di peso 26.8151 g viene sciolto in una soluzione fortemente ossidante in modo che tutti i suoi componenti vadano in soluzione. Il V finale della soluzione = 100.0 mL.

Si vuole determinare la % di contenuto in Mn ($p_m = 54.94$)

Con una opportuna tecnica si può titolare il solo Mn presente con un reattivo standard primario B con $p_m = 372.24$

Si pesano in una beuta 0.5372 g di B con i quali si titolano 19.27 ml della soluzione contenente Mn che viene aggiunta alla beuta per mezzo di una buretta.

Qual è la % in peso di Mn nel campione di acciaio?

al punto equivalente $neq_{Mn} = neq_B$

$$M_{Mn} \times V(L)_{Mn} = g_B / pm_B$$


è una soluz.


è un solido

$$M_{Mn} \times V(L)_{Mn} = 6.8151 / 372.24 = 0.018308$$

$$M_{Mn} = 0.018308 / 0.01927 = 0.9501$$

in 100 ml sono contenute 0.09501 mol di Mn

pari a $0.09501 \times 54.94 = 5.220$ g

$$\% \text{ in peso} = (5.220 / 26.8151) \times 100 = 19.47\%$$

Una soluzione di 25.0 ml contenente NaCl ($p_m = 58.443$) viene messa in una beuta e titolata da 100.0 ml di una soluzione preparata sciogliendo 1.000 g di AgNO_3 ($p_m = 169.87$, standard primario) in un matraccio tarato con $V = 200.0$ ml. Il precipitato AgCl ($p_m = 143.32$) che si forma, dopo separazione per filtrazione, lavaggio e asciugatura pesa 0.3678 g. Determinare i g di NaCl presenti nella soluzione e la sua M.



$$\text{mol di AgNO}_3 \text{ in } 200 \text{ ml} = 1.000 \text{ g} / 167.87 \text{ g/mol} = 0.005887 \text{ mol}$$

$$\text{mol di AgNO}_3 \text{ usate per titolare (contenute in } 100 \text{ ml)} = 0.005887 / 2 = 0.002943 \text{ mol}$$

$$\text{mol formate di AgCl} = 0.3678 \text{ g} / 143.32 \text{ g/mol} = 0.002566 \text{ mol}$$



dalla stechiometria della reazione si ricava che in 25 ml di soluzione ci sono 0.002566 mol di NaCl

$$\text{pari a } 0.002566 \text{ mol} \times 58.443 \text{ g/mol} = 0.1500 \text{ g}$$

$$M = \text{mol} / V(\text{L}) = 0.002566 \text{ mol} / 0.025 \text{ l} = 0.0103 \text{ mol/l}$$