

## ESPERIENZA 5

agg 18.11.19

### TITOLAZIONI ACIDO-BASE IN PRESENZA DI INDICATORI COLORIMETRICI E CON IL pH-METRO. DETERMINAZIONE DEL pK<sub>A</sub> DEL CH<sub>3</sub>COOH

**Gli scopo principale di questa esperienza è quello di prendere dimestichezza con le titolazioni acido-base.**

In particolare si eseguono le seguenti operazioni:

- 1) Verifica di quali colori mostrano vari indicatori acido-base in soluzioni acide o basiche.
- 2) Preparazione di una soluzione di NaOH per pesata il cui titolo è incognito a causa delle impurezze presenti nel solido (soprattutto H<sub>2</sub>O, a causa dell'elevata igroscopicità di NaOH).
- 3) Titolazione della soluzione preparata al punto 2) con uno standard primario acido, adoperando un indicatore acido-base: determinazione della % di purezza del NaOH solido adoperato. La soluzione di NaOH è divenuta ora uno standard secondario.
- 4) Determinazione dell'acidità % di un aceto commerciale.
- 5) Titolazione di una soluzione dell'acido forte HCl con il pH-metro e disegno della sua curva di titolazione su carta millimetrata.
- 6) Titolazione di una soluzione dell'acido debole CH<sub>3</sub>COOH con il pH-metro e disegno della sua curva di titolazione su carta millimetrata. Determinazione del pK<sub>a</sub> per CH<sub>3</sub>COOH. Confronto critico tra le due curve di titolazione.

**Avvertenze:** dopo aver fatto le esperienze in laboratorio, è necessario fare i calcoli per determinare i seguenti parametri, da **riportare necessariamente** nella relazione:

- a) concentrazione teorica del NaOH ricavata dalla pesata,
- b) titolo del NaOH ricavato dalla titolazione con lo standard primario,
- c) % di impurezze presenti nel NaOH (soprattutto H<sub>2</sub>O),
- d) acidità % dell'aceto commerciale,
- e) titolo di HCl, ricavato dalla curva di titolazione ottenuta col pH-metro,
- f) titolo e pK<sub>a</sub> di CH<sub>3</sub>COOH, ricavati dalla curva di titolazione, come al punto precedente.
- g) due grafici su carta millimetrata con la scala corretta delle due titolazioni eseguite col pH-metro. I grafici possono essere scannerizzati e inviati assieme alle relazioni.

Riassumere tutto in tabelle ed usare il giusto numero di cifre significative !!!

**Le relazioni che non riportano questi valori numerici e/o i grafici sono considerate insufficienti.**

#### *Materiali e apparecchiature*

provette e portaprovette, spatola, becker, beute a collo largo, buretta, pipette volumetriche da 1.0 e 10.0 mL, pipetta di Pasteur, agitatore magnetico con ancoretta, agitatore per provette, matraccio tarato da 100 mL, imbuto in vetro, bilancia analitica, vetro da orologio, pH-metro con elettrodo combinato a vetro.

#### *Prodotti chimici*

Varie soluzioni di indicatori acido-base, NaOH(s), ftalato acido di potassio(s), soluzioni di HCl, NaOH, aceto, CH<sub>3</sub>COOH.

## Procedura

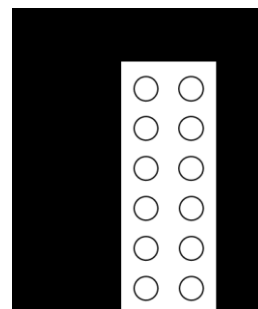
### 1. Verifica dei colori di vari indicatori in soluzioni acide e basiche.

Munirsi di 12 provette da saggio e dopo averle accuratamente lavate, metterle nel portaprovette e riempirle di H<sub>2</sub>O per circa la metà del loro volume.

A 6 di esse aggiungere una goccia di HCl 1.0 M e alle altre 6 una goccia di NaOH 1.0 M: mescolare bene con il vortex.

Sotto cappa mettere una goccia dei vari indicatori nelle provette, in modo da avere, per ogni indicatore, una soluzione acida ed una basica.

Mescolare bene con il vortex e prendere nota dei colori che ciascun indicatore assume nei due casi.



### 2. Preparazione di una soluzione di NaOH per pesata.

a) Pesare velocemente con la bilancia analitica 6 pastiglie di NaOH su un vetrino e prendere nota del loro peso (precisione 0.1 mg). Attenzione: poiché NaOH è igroscopico il suo peso aumenta nel tempo.

b) Trasferirle quantitativamente in un matraccio tarato da 100.0 mL con l'aiuto di un imbuto e di una spruzzetta d'acqua.

c) Aggiungere H<sub>2</sub>O fino a circa 3/4 del volume totale.

d) Dopo aver tappato accuratamente, agitare tenendo il tappo con un dito fino alla completa dissoluzione delle pastiglie.

e) Aggiungere altra H<sub>2</sub>O stando attenti a non oltrepassare la tacca sul collo del matraccio.

(Se si supera la tacca, buttare via tutto nella tanica sotto la cappa, lavare il matraccio e ripartire dal punto a).

f) Aggiungere le ultime gocce d'acqua usando la pipetta di Pasteur.

g) Agitare ed eventualmente aggiungere altra H<sub>2</sub>O se si osserva una contrazione di volume.

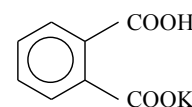
-Si è preparata in questo modo una soluzione di NaOH **della quale non si conosce però la concentrazione** perché il composto è igroscopico e inoltre reagisce con CO<sub>2</sub> per dare miscele di carbonati. I g pesati comprendono perciò sia NaOH che una quantità incognita di H<sub>2</sub>O e altri composti come NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Calcolare la concentrazione teorica, cioè fingere che sia tutto NaOH.

### 3. Titolazione della soluzione di NaOH con ftalato acido di potassio (standard primario) in presenza di un indicatore colorimetrico acido-base.

Per determinare la concentrazione reale di NaOH si deve procedere alla titolazione della soluzione con uno standard primario.

a) In una beuta a collo largo da titolazione (che può essere asciutta o bagnata, è assolutamente indifferente) pesare (con precisione di 0.1 mg) circa 0.2000 - 0.2500 g dello standard primario **ftalato acido di potassio** (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) ed aggiungere *circa* 100 mL di H<sub>2</sub>O con il cilindro graduato. Il numero di equivalenti del reattivo standard sono determinati univocamente dalla pesata effettuata e non dalla quantità di acqua presente che può essere qualunque.



Lo ftalato è un composto molto puro, stabile, non igroscopico, non reattivo con CO<sub>2</sub> né con O<sub>2</sub>; inoltre è stato preventivamente fatto seccare per un paio d'ore a 110 °C per eliminare le tracce di umidità. Poiché più passaggi si fanno e più aumenta la possibilità di commettere errori, conviene pesare direttamente il solido nella beuta da titolazione.

b) Aggiungere 2 - 3 gocce di una soluzione dell'indicatore **fenolftaleina**; mettere sotto alla beuta un foglio di carta bianca per poter meglio apprezzare il viraggio.

c) Nel frattempo svinare e riempire una buretta con la soluzione di NaOH appena preparata al punto 2.

**Attenzione alle bolle d'aria che si formano nella punta della buretta.**

d) Titolare la soluzione di ftalato acido di potassio con la soluzione di NaOH finché si nota la comparsa di colorazione rosa persistente per almeno 10 sec.

Prendere nota del volume aggiunto.

Eseguire 2 volte la titolazione e fare la media dei risultati.

**NaOH me = 40.00      ftalato acido di potassio me = 204.233**

Determinare il titolo della soluzione di NaOH e valutare la % di H<sub>2</sub>O presente.

Nota: calcolo della concentrazione di NaOH per titolazione con lo ftalato acido di K

Al punto equivalente vale:  $n_{EqA} = n_{EqB}$

g di ftalato pesati / me ftalato =  $N_{NaOH} \times V_{letto}$  sulla buretta (in L)

Aiutarsi riportando i risultati in una tabella come quella qui riportata **come esempio**:

titolazione	g ftalato K pesati	n° eq. ftalato K	mL NaOH usati per titolare	N NaOH
1	0.2119	$1.038 \times 10^{-3}$	7.9	0.13
2	0.2246	$1.105 \times 10^{-3}$	8.2	0.13
-----	-----	-----	<b>media</b>	<b>0.13</b>

**Osservare che il numero di cifre significative nel risultato è 2.**

**Esempio di calcolo della purezza % di NaOH che contiene impurezze, soprattutto acqua.**

Vengono pesati 0.5250 g di NaOH umido con i quali viene fatta una soluzione con  $V = 100.0$  mL in un matraccio tarato. 0.2162 g di ftalato acido di K titolano 9.0 mL di tale soluzione. Determinare la purezza % del NaOH.

- Mol teoriche di NaOH =  $0.5250/40.00 = 0.01313$  che son messe in 100.0 mL, quindi la soluzione ha conc. teorica 0.1313 M.
- Mol di ftalato pesate =  $0.2162/204.233 = 1.059 \times 10^{-3}$
- $n_{eqA} = n_{eqB}$        $1.059 \times 10^{-3} = N_{NaOH} \times V_{NaOH}$        $N_{NaOH} = 1.059 \times 10^{-3} / 0.0090 \text{ L} = 0.12 \text{ N} (= \text{M})$   
pari a  $0.12 \times 40.00 = 4.8 \text{ g / L}$  di NaOH ovvero  $0.48 \text{ g / } 100.0 \text{ mL}$  di NaOH.

Dal confronto tra i g pesati di NaOH contenente impurezze e quelli determinati per titolazione si può ricavare la % di NaOH puro =  $(0.48 / 0.5250) \times 100 = 91\%$ .

Oppure si poteva fare il ragionamento in moli:  $(0.12 / 0.1313) \times 100 = 91\%$

Le impurezze rappresentano quindi il 9.0%.

#### **4. Determinazione dell'acidità di un aceto commerciale.**

Adesso che è nota la concentrazione di NaOH, che è diventato uno standard secondario, si può adoperare tale soluzione per titolare degli acidi.

Prelevare 1.0 mL di aceto con una pipetta automatica e metterli in una beuta a collo largo.

Aggiungere circa 100 mL di H<sub>2</sub>O e 2 - 3 gocce di indicatore fenolftaleina.

Titolare con la soluzione di NaOH fino a formazione di colorazione rosa persistente.

Calcolare la % di acidità usando per la densità dell'aceto = 1.0 g/mL.

**Esempio di calcolo della % di acidità:**

reazione che avviene:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

per brevità  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{HAc}$ .

Si supponga che servano 7.5 mL della soluzione di NaOH il cui titolo sia 0.12 N.

al punto equivalente  $n_{eqA} = n_{eqB}$        $n_{eqA} = N_{NaOH} \times V_{NaOH}$

$n_{eqA} = n_{molA} = 0.12 \text{ M} \times 7.5 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$  che sono contenute in 1.0 mL, quindi la soluz.

contiene 0.9 mol/L di HAc: moltiplicando per mm del HAc (60.0) si ottiene 54 g/L. Dalla densità dell'aceto, si ricava che sono presenti 54 g di HAc / 1000 g di soluzione ---> 5.4 g/100 g ---> l'acidità è dunque 5.4 %.

## 5. Titolazione di una soluzione di HCl con una soluzione standard secondario di NaOH con pH-metro.

Con la stessa soluzione di NaOH è possibile determinare sia la concentrazione di una soluzione di HCl che costruire la curva di titolazione acido forte + base forte.

Mettere in un becher 10.0 mL della soluzione di HCl a titolo incognito che si trova sotto cappa, adoperando una pipetta tarata a due tacche munita di propipetta. Non è importante che il becher sia asciutto perché il numero di equivalenti di HCl presenti in esso sono univocamente determinati dal prelievo con la pipetta, che deve essere il più accurato possibile ( $n. eq. = N \times V(\text{in L})$  ovvero  $N \times 0.0100 \text{ L}$ ).

La presenza di acqua nel becher o l'aggiunta di acqua successiva non altera minimamente tale  $n^\circ$ .



Introdurre nel becher la punta dell'elettrodo a vetro per la misura del pH, regolandone l'altezza in modo che stia a circa 1 cm dal fondo ed aggiungere una certa aliquota di H<sub>2</sub>O finché il setto poroso dell'elettrodo risulta immerso in soluzione per almeno 5 - 10 mm.

Non importa quanto acqua si aggiunge perché questa non modifica il  $n^\circ$  di eqiv di A.

Mettere nel becher un'ancoretta magnetica, dopo averla pulita e accendere l'agitatore regolandolo ad una velocità moderata: tale strumento da questo momento in poi non va mai spento fino alla fine della misura.

Prestare ben attenzione che l'ancoretta non tocchi il bulbo dell'elettrodo che si potrebbe rompere.

Preparare sul quaderno una tabella costituita da due colonne nelle quali vengono riportati i valori di pH letti alle varie aggiunte di titolante, come nell'esempio a fianco riportato.

Misurare il pH prima di iniziare la titolazione.

(Nota: il sistema di misura permette una riproducibilità di  $\pm 0.02$  unità di pH ma solo nei casi migliori: con gli strumenti a disposizione la riproducibilità è  $\pm 0.03$ , ciò significa che ad es. se si legge  $\text{pH} = 6.42$ , il risultato vero è compreso tra 6.39 e 6.45.)

mL NaOH	pH
0	3.12
0.5	3.18
1.0	3.23
1.5	3.30
2.0	3.38
....	....

Aggiungere 0.5 mL di NaOH con la buretta e, sempre sotto agitazione, misurare il nuovo valore di pH dopo alcuni sec dall'aggiunta.

Continuare a titolare aggiungendo 0.5 mL di NaOH alla volta.

Dopo l'aggiunta di un certo numero di mL di titolante, si osserva una grande variazione di pH la cui entità dipende da molti fattori come la natura e la concentrazione delle specie reagenti, la temperatura e altri parametri: nel caso specifico della reazione qui condotta, tale variazione raggiunge le 5 - 6 unità di pH.

Dopo che si è osservata tale grande variazione di pH, continuare ad aggiungere 0.5 mL di NaOH alla volta finché il volume totale di titolante aggiunto è almeno il doppio rispetto a quello necessario per osservare la grande variazione di pH.

Ad esempio, se la variazione avviene con l'aggiunta di 7.5 mL di NaOH, continuare ad aggiungere titolante fino almeno a un volume totale aggiunto di 15.0 mL.

Disegnare su carta millimetrata un grafico di pH in funzione dei mL di NaOH aggiunti. Si adoperino lo squadretto e il curvilineo (l'uso del computer per fare questi grafici è didatticamente poco significativo nell'ambito di questo corso).

## 6. Titolazione di una soluzione di CH<sub>3</sub>COOH e determinazione del suo pKa.

Con la stessa soluzione di NaOH è possibile: a) determinare la concentrazione di una soluzione di CH<sub>3</sub>COOH, b) costruire la curva di titolazione acido debole + base forte, c) determinare la K di dissociazione dell'acido debole.

Prelevare con una pipetta 10.0 mL della soluzione di CH<sub>3</sub>COOH a concentrazione incognita e metterli in un becher pulito, ma non necessariamente asciutto. Valgono qui le stesse considerazioni fatte

precedentemente sul numero di equivalenti di acido presenti che sono univocamente determinati dal prelievo e non dall'H<sub>2</sub>O aggiunta. Dunque effettuare il prelievo con molta attenzione.

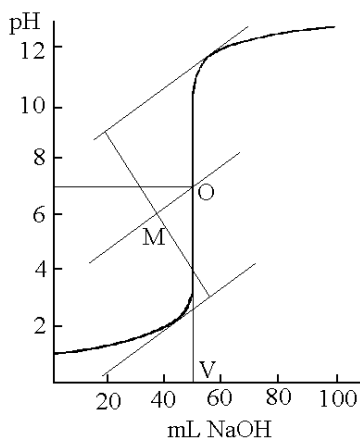
Titolare come sopra con NaOH.

Si osservi che la variazione di pH è qui meno pronunciata di quella del caso precedente: in questo caso infatti la variazione di pH dipende non solo dalle concentrazioni dell'acido e della base, ma anche dal pKa del primo (tanto è maggiore il pKa, cioè tanto più debole è l'acido, tanto è minore e meno definita è la variazione di pH).

## TRATTAMENTO DEI DATI RICAVATI DALLE TITOLAZIONI COL pH-METRO

Esistono molti modi per determinare il punto finale della titolazione potenziometrica: il più semplice è quello grafico nel quale, dopo avere tracciato su carta millimetrata il grafico del pH (asse y) in funzione dei mL di titolante aggiunto (asse x), si stima a occhio il punto di mezzo del tratto in cui la curva di titolazione mostra un brusco aumento di pH. Tale sistema presume che la curva sia simmetrica perché le specie partecipanti alla reazione chimica reagiscono in rapporto molare 1:1 e che il processo elettrodico sia reversibile. Anche se ciò non fosse vero, di solito la variazione di pH in vicinanza del punto equivalente è così grande che l'errore di titolazione è comunque trascurabile. Seri problemi di precisione e accuratezza si riscontrano solo se la concentrazione dell'acido < 0.001 N e se il pKa > 9.

Tra i tanti metodi grafici citati per stimare il punto di flesso della curva, a cui corrisponde il punto finale della titolazione, viene qui riportato, come esempio, quello detto delle tangenti parallele, per il caso della titolazione di un acido forte con una base forte.



1) Tracciare il grafico del pH in funzione dei mL di titolante aggiunti.

2) Tracciare due tangenti alla curva parallele tra loro (non ha importanza la loro pendenza, purché siano tra loro parallele)

3) Tracciare un segmento perpendicolare ad esse e determinarne il punto di mezzo M.

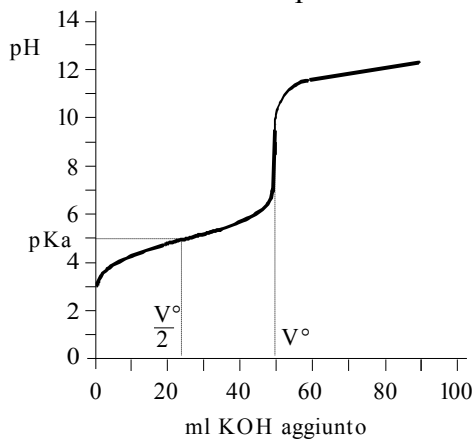
4) Tracciare infine una terza retta passante per il M e parallela alle due rette precedenti.

5) L'intersezione di tale retta con la curva di titolazione (O) rappresenta il punto finale V della titolazione.

Ricordare che al punto equivalente:  $n^{\circ}eqA = n^{\circ}eqB$   
per solido  $n^{\circ} eq = g/me$

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

- Dalla esperienza di titolazione della soluzione di CH<sub>3</sub>COOH è possibile calcolare sia la sua concentrazione che il suo pKa.



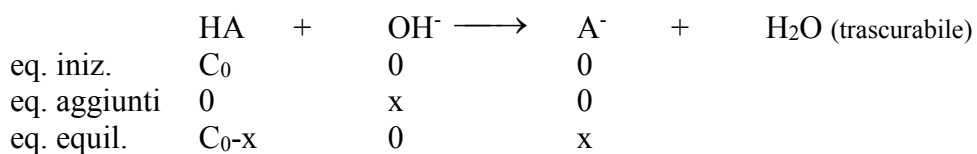
Da:  $pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$   $\Rightarrow$  se  $[A^-] / [HA] = 1$  allora

$\log ([A^-] / [HA]) = 0$  e dunque  $pH = pKa$ .

Dopo avere tracciato il grafico pH vs mL NaOH, si determina il punto finale della titolazione, che corrisponde all'impiego di un certo volume ( $V^{\circ}$ ) di mL di NaOH, col metodo delle tangenti parallele. È facile dimostrare che  $[A^-] / [HA] = 1$  quando il numero di equivalenti di titolante aggiunto (NaOH) è esattamente uguale a metà del numero

di equivalenti iniziali di sostanza da titolare ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), ovvero quando si è aggiunto esattamente un volume di titolante =  $V^\circ/2$ .

Tale punto è detto di semi-titolazione, infatti:



$[\text{HA}] = [\text{A}^-]$  se  $C_0 - x = x$ , cioè  $x = C_0/2$ , cioè la quantità di  $\text{OH}^-$  aggiunta =  $C_0/2$  a cui corrisponde il volume  $V^\circ/2$ .

Per la determinazione del  $\text{pK}_a$  è, dunque, necessario determinare prima graficamente  $V^\circ$  e poi interpolare sul grafico e leggere il valore del  $\text{pH}$  a  $V^\circ/2$ .

**Scale da usare sulla carta millimetrata.**

È necessario che entrambi i grafici fatti sulla carta millimetrata siano leggibili, accurati e **tengano conto del numero di cifre significative**.

La scala deve essere scelta compatibilmente con la sensibilità del sistema di misura: usare la seguente scala per entrambi i grafici: asse X: 1 cm = 1 mL, asse Y: 1 cm = 0.5 unità di  $\text{pH}$ .

Eeguire una scannerizzazione dei grafico e allegarli alla relazione o far avere al docente i disegni originali.