

ESPERIENZA 4

agg 02.12.20

TITOLAZIONI ACIDO-BASE IN PRESENZA DI INDICATORI COLORIMETRICI ACIDO-BASE E CON IL pH-METRO. DETERMINAZIONE DEL pKa DEL CH₃COOH

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

In particolare si eseguono le seguenti operazioni:

- 1) Preparazione di una soluzione di NaOH per pesata il cui titolo è incognito a causa delle impurezze presenti nel solido (soprattutto H₂O, a causa dell'elevata igroscopicità di NaOH).
- 2) Titolazione della soluzione preparata al punto 1) 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 con il quale si eseguono le seguenti 3 ulteriori titolazioni.
- 3) Determinazione dell'acidità % di un aceto commerciale con un indicatore acido-base.
- 4) Titolazione di una soluzione dell'acido forte HCl con il pH-metro e disegno della sua curva di titolazione su carta millimetrata.
- 5) Titolazione di una soluzione dell'acido debole CH₃COOH con il pH-metro e disegno della sua curva di titolazione su carta millimetrata. Determinazione del pKa per CH₃COOH. 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 H₂O),
 - d) acidità % dell'aceto commerciale,
 - e) titolo di HCl, ricavato dalla curva di titolazione ottenuta col pH-metro,
 - f) titolo e pKa di CH₃COOH, 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

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

Prodotti chimici

NaOH(s), ftalato acido di potassio(s), soluzioni di HCl, NaOH, CH₃COOH, aceto.

Procedura

1. Preparazione di una soluzione di NaOH per pesata.



- a) Pesare velocemente con la bilancia analitica 3 - 4 pastiglie (tra 0.6 e 0.7 g) 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 contenente acqua.
- c) Aggiungere H₂O fino a circa 3/4 del volume totale.

- d) Dopo aver tappato accuratamente, agitare e capovolgere il matraccio, tenendo il tappo con un dito, fino alla completa dissoluzione delle pastiglie.
- e) Aggiungere altra H₂O 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 che non va messa nella spruzzetta per evitare possibilità di inquinamento.
- g) Agitare e capovolgere più volte il matraccio per mescolare bene.

-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 CO₂ per dare miscele di carbonati. I g pesati comprendono perciò sia NaOH che una quantità incognita di H₂O e altri composti come NaHCO₃ e Na₂CO₃.

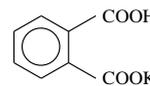
Svinare e riempire una buretta con la soluzione di NaOH appena preparata.

Attenzione alle bolle d'aria che si formano nella punta della buretta e che sono fonte di errore di misura.

2. 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** (KHC₈H₄O₄) ed aggiungere un pò di H₂O, fino a riempire circa metà del recipiente: la quantità di acqua aggiunta può essere qualunque perché il numero di equivalenti del reattivo standard sono determinati univocamente dalla pesata effettuata e non dalla quantità di acqua presente. Lo ftalato è un composto molto puro, stabile, non igroscopico, non reattivo con CO₂ né con O₂; 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** (incolore in forma indissociata Hin (pH < 8.3) e colorata di rosso carminio in forma dissociata in⁻ (pH > 10.0); mettere sotto alla beuta un foglio di carta bianca per poter meglio apprezzare il viraggio.

c) Titolare la soluzione di ftalato acido di potassio con la soluzione di NaOH finché si nota la comparsa di colorazione rosso carminio 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 g eq⁻¹ ftalato acido di potassio me = 204.233 g eq⁻¹

Determinare il titolo della soluzione di NaOH e valutare la % di H₂O presente.

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

Al punto equivalente vale: nEqA = nEqB

g di ftalato pesati / me ftalato = N_{NaOH} × 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	1.038×10 ⁻³	7.9	0.13
2	0.2246	1.105×10 ⁻³	8.2	0.13
-----	-----	-----	media	0.13

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 = $0.2162/204.233 = 1.059 \times 10^{-3}$
- $neq_A = neq_B$ $1.059 \times 10^{-3} = N_{NaOH} \times V_{NaOH}$ $N_{NaOH} = 1.059 \times 10^{-3} / 0.0090 \text{ L} = 0.12 \text{ N} (= \text{M})$ pari a $0.12 \times 40.00 = 4.8 \text{ g / L}$ di NaOH ovvero $0.48 \text{ g / 100.0 mL}$ 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%.

3. 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 un po' di H₂O e 2 - 3 gocce di indicatore fenolftaleina.

Non importa quanta H₂O si aggiunge perché il numero di equivalenti di acido acetico viene univocamente definito dall'aggiunta di 1.0 mL di aceto e non dall'H₂O presente.

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

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

Esempio di calcolo della % di acidità:

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

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 $neq_A = neq_B$ $neq_A = N_{NaOH} \times V_{NaOH}$

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

contiene 0.90 mol/L di HAc: moltiplicando per mm del HAc (60.05) 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 %.

4. 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. = $N \times V$ (in L) ovvero $N \times 0.0100$ L).



La presenza di acqua nel becher o l'aggiunta di acqua successiva non altera minimamente tale n°.

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 H₂O 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° 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.

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

Misurare il pH prima di iniziare la titolazione.

(Nota: il sistema di misura permette una riproducibilità di ± 0.02 unità di pH ma solo nei casi migliori: con gli strumenti a disposizione la riproducibilità è ± 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.)

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.

A fine titolazione, lavare la punta dell'elettrodo con una spruzzetta raccogliendo i residui nel beaker e togliere l'ancoretta magnetica servendosi della bacchetta magnetizzata. Sciacquarla prima di toccarla.

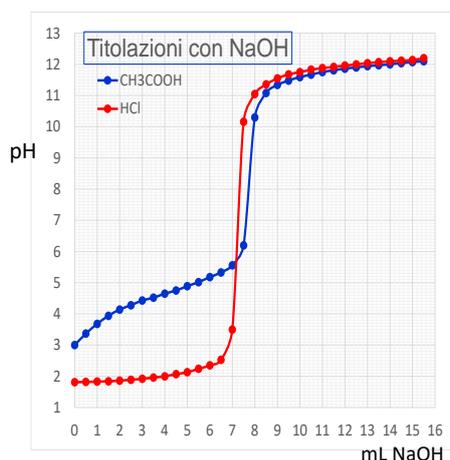
5. Titolazione di una soluzione di CH_3COOH e determinazione del suo pKa.

Con la stessa soluzione di NaOH è possibile: a) determinare la concentrazione di una soluzione di CH_3COOH , 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_3COOH 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_2O 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 più grande il pKa, cioè tanto più debole è l'acido, tanto è minore e meno definita è la variazione di pH).



Riportare i dati delle due tabelle relative alle titolazioni di HCl e CH_3COOH su un unico foglio di carta millimetrata di formato A4, come nell'esempio: mL di NaOH aggiunti sull'asse x e relativo pH sull'asse y.

In questo modo vengono bene evidenziate le differenze presenti nelle due curve di titolazione. Il disegno va fatto a mano adoperando lo squadretto e il

curvilineo (l'uso del computer e del programma excel per fare questi grafici è didatticamente poco significativo nell'ambito di questo corso).

Scale da adoperare sulla carta millimetrata.

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

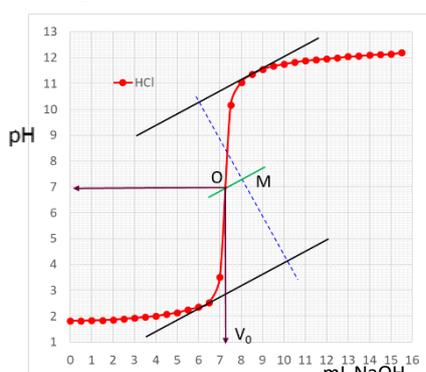
La scala deve essere scelta compatibilmente con la sensibilità del sistema di misura:

usare la seguente scala per il grafico: **asse X: 1 cm = 1 mL**, **asse Y: 1 cm = 0.5 unità di pH**.

Eseguire una scannerizzazione del grafico e allegarlo alla relazione o far avere al docente il disegno originale. Ricordarsi di scriverci sopra il nome e di firmarlo.

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 con buona approssimazione, a cui corrisponde il punto finale della titolazione, viene qui riportato, come esempio, quello detto delle tangenti parallele.

Non occorre fare altri grafici, disegnare la costruzione geometrica qui riportata sui grafici fatti precedentemente.

Caso della titolazione di un acido forte con una base forte.

- 1) Tracciare due tangenti alla curva parallele tra loro (non ha importanza la loro pendenza, purché siano tra loro parallele)
- 2) Tracciare un segmento perpendicolare ad esse e determinarne il punto di mezzo M.

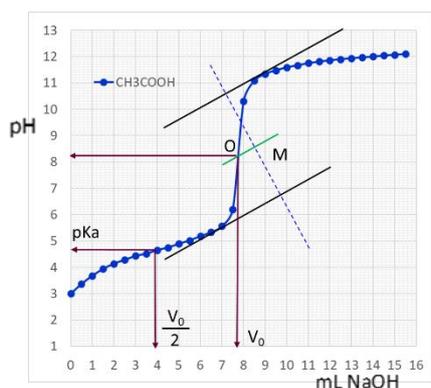
3) Tracciare infine una terza retta passante per il M e parallela alle due tangenti precedenti.

4) L'intersezione di tale retta con la curva di titolazione (O) rappresenta il punto finale della titolazione al quale corrispondono un V_0 di titolazione e un pH di titolazione. Si osservi che per il caso acido forte + base forte il pH di titolazione vale 7.00 (a parte gli inevitabili errori sperimentali).

Ricordare che al punto equivalente: $n^\circ \text{eq}_A = n^\circ \text{eq}_B$: per soluz. $n^\circ \text{eq} = N \times V(\text{in L})$

Dunque $N_A = N_B \times V_0 / V_A$: N_B è noto dall'esperienza di titolazione con lo standard primario, $V_A = 10.0 \text{ mL}$, V_0 si ricava dal grafico. Si può quindi calcolare N_A . (= M_A perché acido monoprotico)

Caso della titolazione di un acido debole con una base forte.



- Dalla esperienza di titolazione della soluzione di CH_3COOH è possibile calcolare sia la sua concentrazione che il suo pKa.

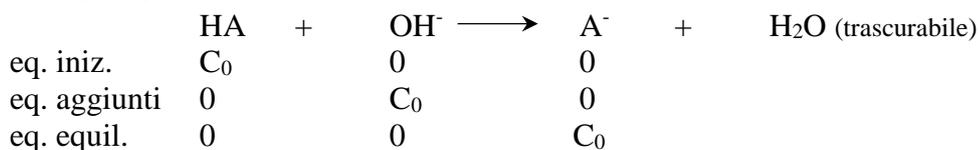
Da: $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ \Rightarrow se $[\text{A}^-] / [\text{HA}] = 1$ allora

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

Come nel caso precedente, non occorre fare altri grafici, disegnare la costruzione geometrica, come sopra riportata, sui grafici fatti precedentemente.

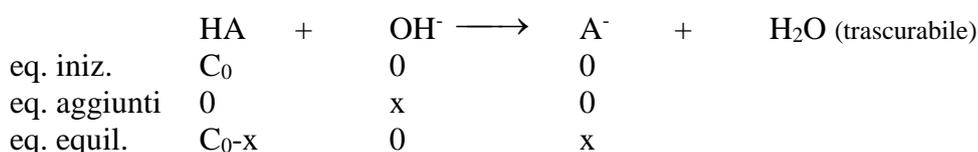
Una volta determinato V_0 si può calcolare la concentrazione di CH_3COOH analogamente a come si è fatto per HCl.

Si noti che il pH al quale avviene la titolazione per un acido debole è > 7 . Ciò è dovuto al fatto che al punto di titolazione il numero di equivalenti di acido e di base sono uguali, quindi reagiscono totalmente e in soluzione è presente il solo sale costituito da un acido debole + base forte che dà idrolisi basica.



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 (CH₃COOH), ovvero quando si è aggiunto esattamente un volume di titolante = $V_0/2$.

Tale punto è detto di semi-titolazione, infatti:



$[HA] = [A^-]$ se $C_0 - x = x$, cioè $x = C_0 / 2$, cioè la quantità di OH⁻ aggiunta = $C_0/2$ a cui corrisponde il volume $V_0/2$.

Dunque, è necessario determinare prima graficamente V_0 e poi dividere tale volume per 2 e quindi individuare $V_0/2$: il valore del pH a $V_0/2$ corrisponde al pKa dell'acido debole.

Per il CH₃COOH il pKa teorico = 4.74 a T = 20 °C. Sapendo che $K_a = 10^{-pK_a}$, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, valore usato negli esercizi di stechiometria.

Di solito il risultato sperimentale è in buon accordo con quello teorico tuttavia, come sempre, vanno considerati gli inevitabili errori sperimentali. Tra questi la temperatura, che in lab non è di 20 °C e la taratura degli elettrodi che potrebbe non essere stata fatta in modo ottimale.

Attenzione: il calcolo del pKa con questa metodologia va fatta solamente per il CH₃COOH e non per HCl.