

ANALISI VOLUMETRICA E TITOLAZIONI

Nell'analisi volumetrica la concentrazione incognita di un composto (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 **FINALE** della titolazione al quale vengono interrotte le aggiunte di titolante, è caratterizzato da un cambiamento improvviso di una proprietà fisica o chimica della soluzione e deve essere il più possibile vicino al punto di **EQUIVALENZA**, cioè al punto al quale si sarebbe pervenuti dopo aver aggiunto la quantità esattamente stechiometrica di titolante (il titolante ha reagito **COMPLETAMENTE** con l'analita).

La differenza tra punto finale e punto di equivalenza determina l'errore di titolazione; **in generale si cerca di ridurre tale errore scegliendo una proprietà il cui cambiamento sia facilmente osservabile** e permetta una lettura del punto finale il più possibile prossima al punto di equivalenza ¹

TITOLAZIONE ACIDO-BASE

Si vuol determinare la concentrazione di una BASE adoperando un ACIDO come titolante standard o viceversa.

Al punto equivalente per definizione

$$\text{n}^\circ \text{ eq. acido} = \text{n}^\circ \text{ eq. base}$$

se acido e base sono monoprotici allora

$$\text{n}^\circ \text{ mol acido} = \text{n}^\circ \text{ mol base}$$

es. $\text{HCl} + \text{NaOH}$

La definizione di pH è **$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Il pH è un modo per esprimere la concentrazione degli ioni H_3O^+ con una scala più compatta.

Ad esempio

invece di dire che la variazione di $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10.000$ volte
si dice che la variazione di $\text{pH} = 4$ unità

$$\text{pK} = -\log K$$

$$K = 10^{-\text{pk}}$$

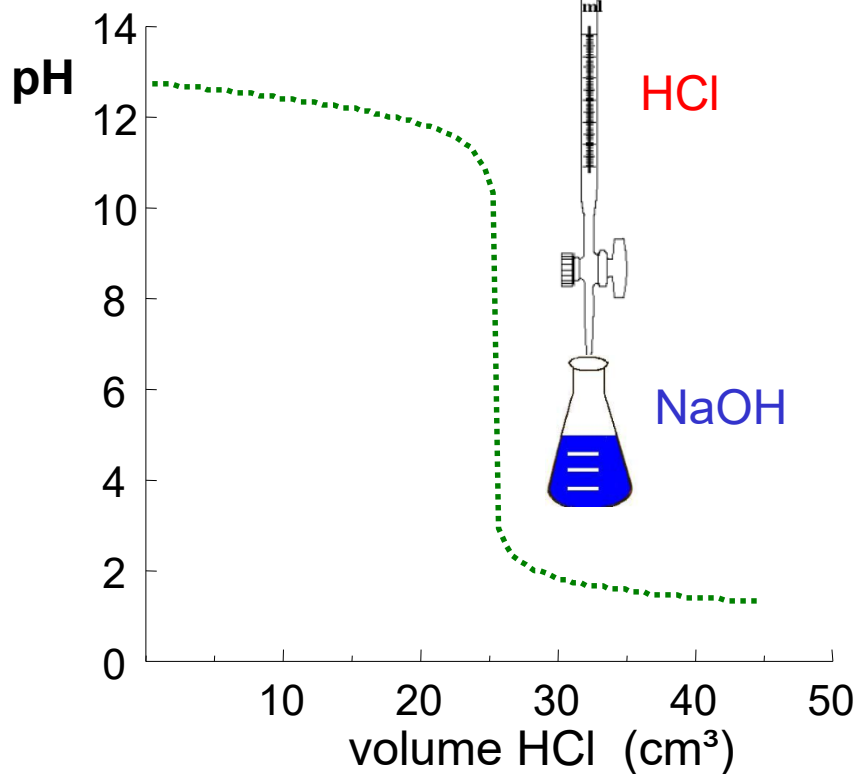
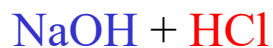
Per capire e visualizzare meglio il concetto di **titolazione acido-base** conviene introdurre le

CURVE DI TITOLAZIONE ACIDO-BASE

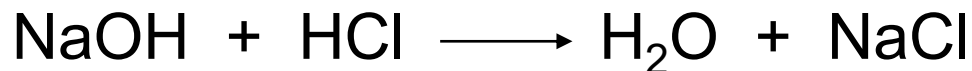
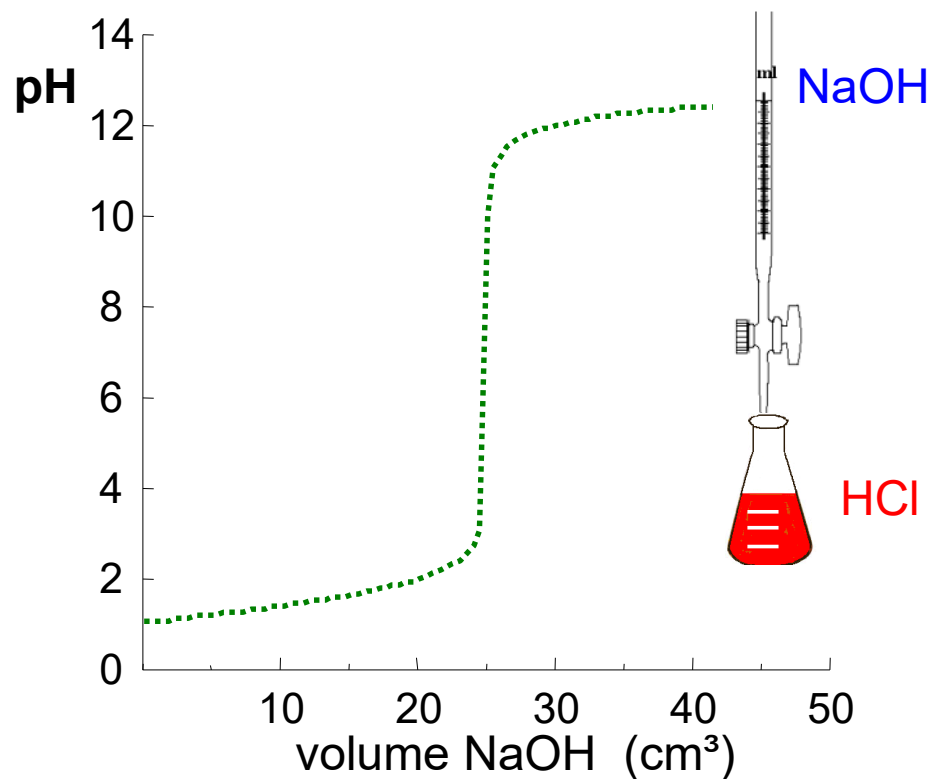
Sono diagrammi cartesiani di pH (asse y) in funzione del volume di titolante aggiunto (asse x).

Si possono facilmente ottenere facendo una titolazione e misurando contemporaneamente il pH con un pH-metro (strumento con sensibilità di 0.02 unità di pH)

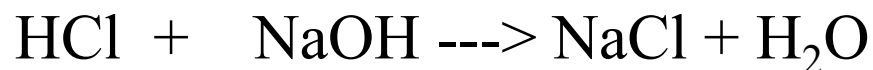
Titolazione di **base forte** con **acido forte**



Titolazione di **acido forte** con **base forte**



Es.: TITOLAZIONE DI **ACIDO forte** CON **BASE forte**



Inizio C_0 0 0 0

Cambiamento x

Equilibrio $C_0 - x$ 0 x x

al punto equiv. 0 0 C_0

Si raggiunge il punto equivalente
quando gli **equivalenti aggiunti** $x = C_0$

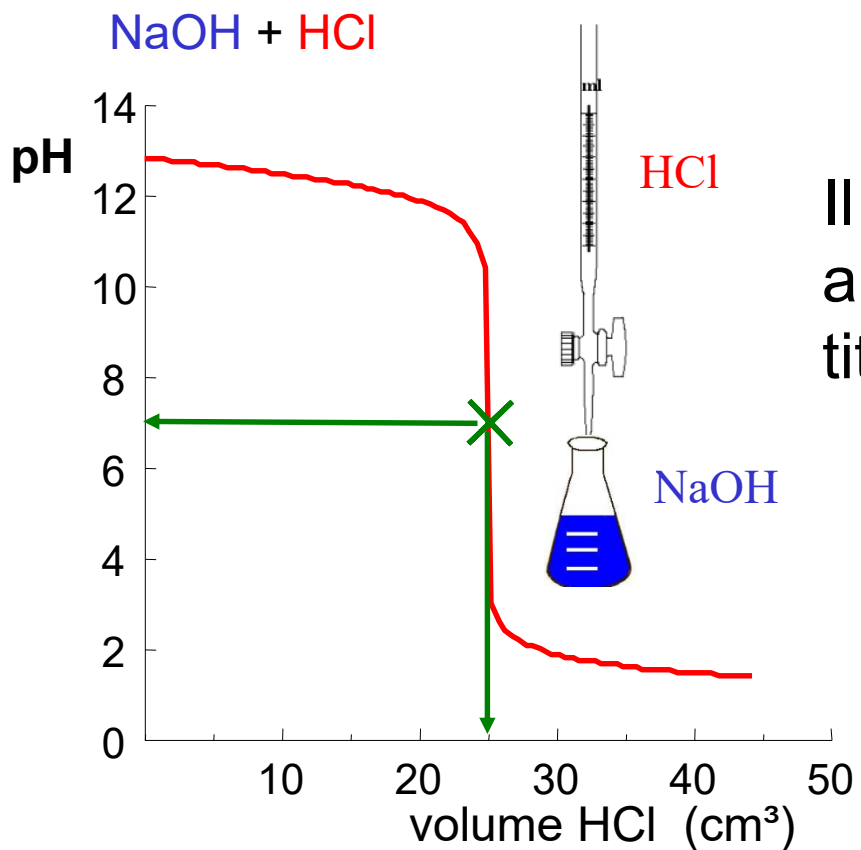


NaOH (x)

HCl (C_0)

In prossimità del punto equivalente si osserva una grande variazione di concentrazione della specie che si sta titolando.

Nel caso di titolazioni **acido-base** si osserva una **grande variazione della $[H_3O^+]$ e quindi del pH della soluzione.**



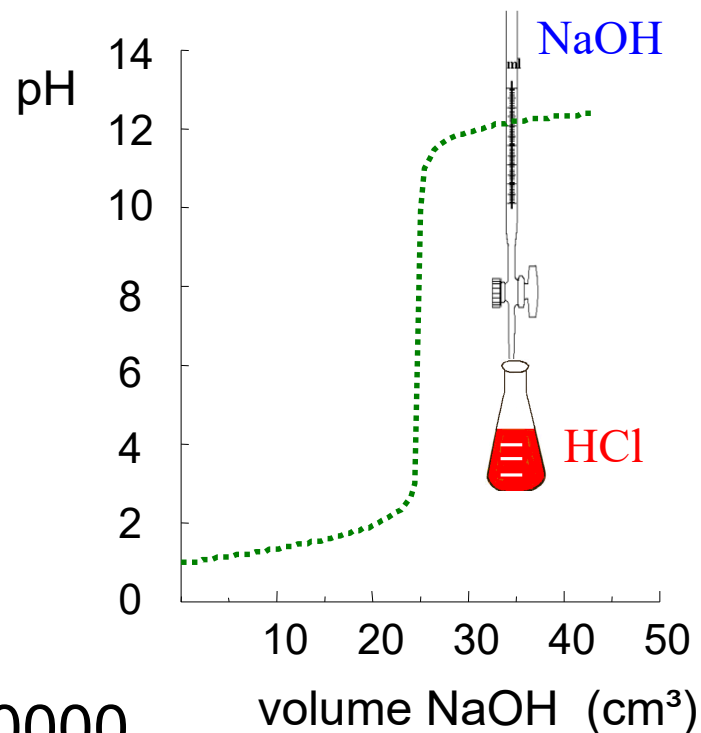
Il punto equivalente corrisponde al flesso della curva di titolazione

In questo esempio i dati in tabella sono relativi alla variazione del pH di una soluzione di 25.00 mL di HCl 0.100 M quando vengono titolati con una soluzione di NaOH 0.100 M. Il punto equivalente è raggiunto quando vengono aggiunti 25.00 mL di soluzione di NaOH.

mL di NaOH	pH
0.000	1.00
24.90	3.70
24.99	4.70
25.00	7.00
25.01	9.30
25.10	10.30
50.00	12.52

per ΔV 0.02 mL
**meno di 1
goccia**
 ΔpH di 4.60

$$\Delta[\text{H}_3\text{O}^+] = 40000$$



Come sfruttare tale proprietà per capire quando si è raggiunto il punto equivalente ?

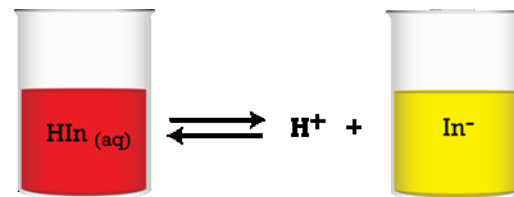
Per stimare il punto di titolazione, al quale avviene una forte variazione del valore di pH, si possono adoperare

1) gli indicatori acido-base

2) il pH-metro

INDICATORI ACIDO-BASE sono acidi o basi deboli organici, di struttura più o meno complessa, che hanno la proprietà di

avere **colori diversi** per la forma **indissociata (HIn) (acida)** e per quella **dissociata (In⁻) (basica)** che sono tra loro all'equilibrio.

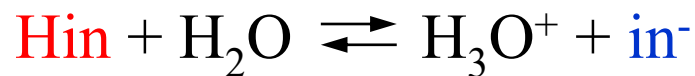


Ne esistono a centinaia sia naturali che sintetici

Si consideri l'equilibrio di dissociazione di un indicatore che sia un acido debole: ad esempio

sia rosso in forma indissociata Hin

sia blu in forma dissociata in-



$$K_{\text{in}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{in}^-]}{[\text{Hin}]}$$

$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{K_{\text{in}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$



da che cosa dipende il rapporto

$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]}$$

cioè il colore della soluzione?

MA ATTENZIONE !!!

Le K di equilibrio sono indipendenti da qualunque parametro sperimentale (**come concentrazione**, pressione, volume, pH, presenza di catalizzatore,...) !!!

Dipendono solo da

1) la natura del composto;

2) la temperatura.

Una volta che si sono prefissati:

1) l'**indicatore** (quindi fissata la natura del composto)

2) la **temperatura** a cui si lavora



la K_{in} non varia

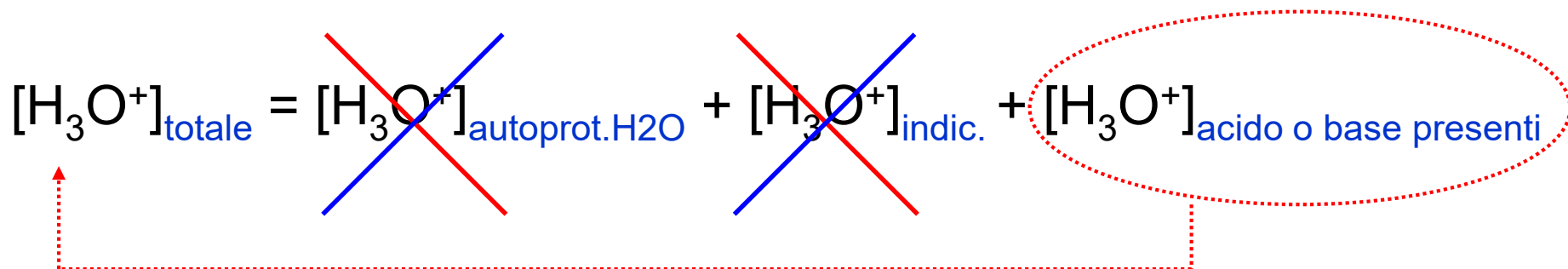
ergo

$$\frac{[in^-]}{[Hin]} = \frac{K_{in}}{[H_3O^+]}$$

il rapporto, cioè il colore dipende solo
dalla $[H_3O^+]$, cioè dal **pH** della soluzione.

In una soluzione c'è un unico valore di pH che è dato dalla somma di tanti contributi!!!

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}}$ è data dalla somma di vari contributi



$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{K_{\text{in}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Indicatore: quantità minima necessaria per poter osservare il viraggio. In caso contrario potrebbe consumare una frazione non indifferente di titolante.

Ad ogni valore di pH in soluzione sono presenti entrambe le specie Hin e in^-

Modificando pH si modifica il rapporto $[\text{in}^-] / [\text{Hin}]$ e quindi il colore della soluzione

LA VARIAZIONE DI COLORE DELL'INDICATORE È DETTA **VIRAGGIO**.

Ogni indicatore ha un **pH di viraggio identico al pK dell'indicatore**.

L'occhio umano distingue chiaramente la transizione da un colore all'altro quando una delle due forme è presente in rapporto di circa 10 : 1 rispetto all'altra.

Per questo motivo il viraggio di un indicatore non viene osservato sperimentalmente ad un preciso valore di pH ma in una zona di ± 1 unità pH rispetto al pH di viraggio.

Nei casi intermedi, il colore percepito è una mescolanza dei colori delle due specie

Determinazione del rapporto $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]}$

Esempio 1: Scelto un indicatore con $\text{pK}_{\text{in}} = 4.0$ ($K_{\text{in}} = 10^{-4}$)
valutare il rapporto $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]}$ al variare del pH

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$K_{\text{in}} = 10^{-\text{pK}_{\text{in}}}$$

$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{K_{\text{in}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{in}^-]/[\text{Hin}]$
1	1×10^{-1}	0.001
2	1×10^{-2}	0.01
3	1×10^{-3}	0.1
4	1×10^{-4}	1
5	1×10^{-5}	10
6	1×10^{-6}	100
7	1×10^{-7}	1000
8	1×10^{-8}	10000

Esempio 2: Stesso pH si cambia l'indicatore.

4 becher contengono la stessa soluzione a pH = 5.0. A ciascun becher sono aggiunte alcune gocce di un diverso indicatore. Sapendo che i pK_{in} sono rispettivamente 3.0, 4.0, 5.0 e 7.0, determinare nei vari casi il rapporto $\frac{[in^-]}{[Hin]}$

$$\frac{[in^-]}{[Hin]} = \frac{K_{in}}{[H_3O^+]}$$

pK_{in}	3.0	4.0	5.0	7.0
$\frac{[in^-]}{[Hin]}$	100	10	1	0.01

Dagli esempi si evince che l'intervallo di pH al quale avviene il viraggio dipende dalla natura dell'indicatore, cioè dal suo pK_{in} .

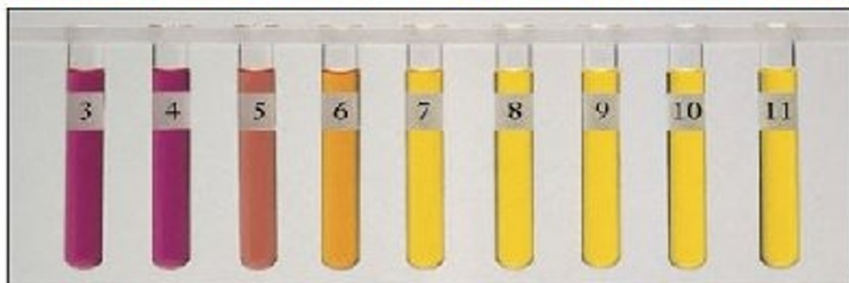
Nell'esempio precedente, infatti, a parità di pH:

- nei primi due indicatori prevale la forma dissociata in^-
- nel terzo le due forme hanno la stessa concentrazione
- nel quarto prevale la forma indissociata Hin

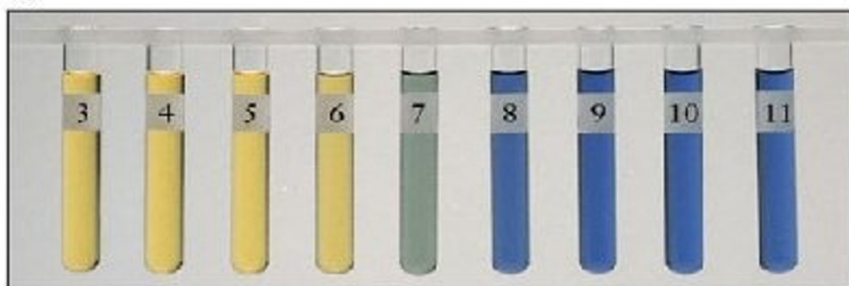
Un indicatore assume nettamente il colore

della forma acida se $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} \leq \frac{1}{10}$

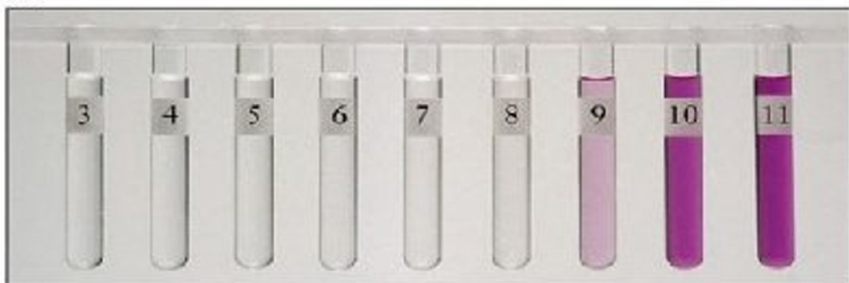
della forma basica se $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} \geq \frac{10}{1}$



Metilarancio



Blu di bromotimolo



Fenolftaleina

$$\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{K_{\text{in}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

se $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{10}{1}$ la soluzione ha il colore della forma basica dissociata in^- e $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10} K_{\text{in}}$

se $\frac{[\text{in}^-]}{[\text{Hin}]} = \frac{1}{10}$ la soluzione ha il colore della forma acida indissociata Hin e $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10 \times K_{\text{in}}$



Ricordando che **pH = $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$** :

a $\text{pH} = +1 - \log K_{\text{in}}$ soluzione ha il colore della forma **basica**

a $\text{pH} = -1 - \log K_{\text{in}}$ soluzione ha il colore della forma **acida**

INTERVALLO DI VIRAGGIO = intervallo di pH nel quale avviene il cambio di colore dell'indicatore $\text{pH} = \text{p}K_{\text{in}} \pm 1$

In termini di pH

il viraggio avviene gradualmente al variare del pH e si completa in circa **2** unità di tale variazione.

L'indicatore deve essere scelto a seconda del valore di pH al quale si osserva il punto equivalente.

Bisogna che la variazione di pH nell'intorno del punto equivalente faccia virare l'indicatore

CONCLUSIONE SUGLI INDICATORI

Ogni indicatore acido-base vira in un intervallo di circa **2 unità**: dal suo $pK + 1$ al suo $pK - 1$
e non ad un pH ben preciso.

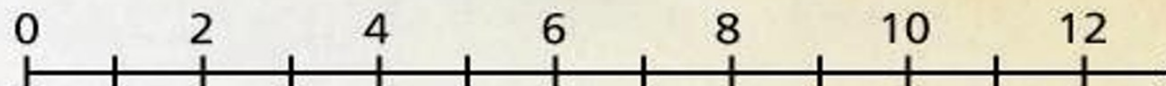
TABELLA CON ALCUNI INDICATORI

NOME COMUNE	int. viraggio pH		colore nella forma	
			acida	basica
Violetto di metile	0.5	1.5	giallo	blu
Metilarancio	3.1	4.4	arancione	giallo
Verde di bromocresolo	3.8	5.4	giallo/verde	blu
Rosso di metile	4.2	6.3	rosso	giallo
Tornasole	5.0	8.0	rosso	blu
Blu di bromotimolo	6.0	7.6	giallo	blu
Fenolftaleina	8.0	9.6	incolore	rosa intenso
Giallo di alizarina	10.1	12.0	giallo	rosso

Ci sono leggere discordanze nei valori presi da libri diversi

Nome dell'indicatore

Intervallo di viraggio



Violetto di metile

giallo



violetto

Blu timolo (intervallo acido)

rosso



giallo

Blu di bromofenolo

giallo



blu

Metilarancio

rosso



giallo

Verde di bromocresolo

giallo



blu

Rosso metile

rosso



giallo

Blu di brotimolo

giallo



blu

Blu timolo (intervallo basico)

giallo



blu

Fenolftaleina

incolore



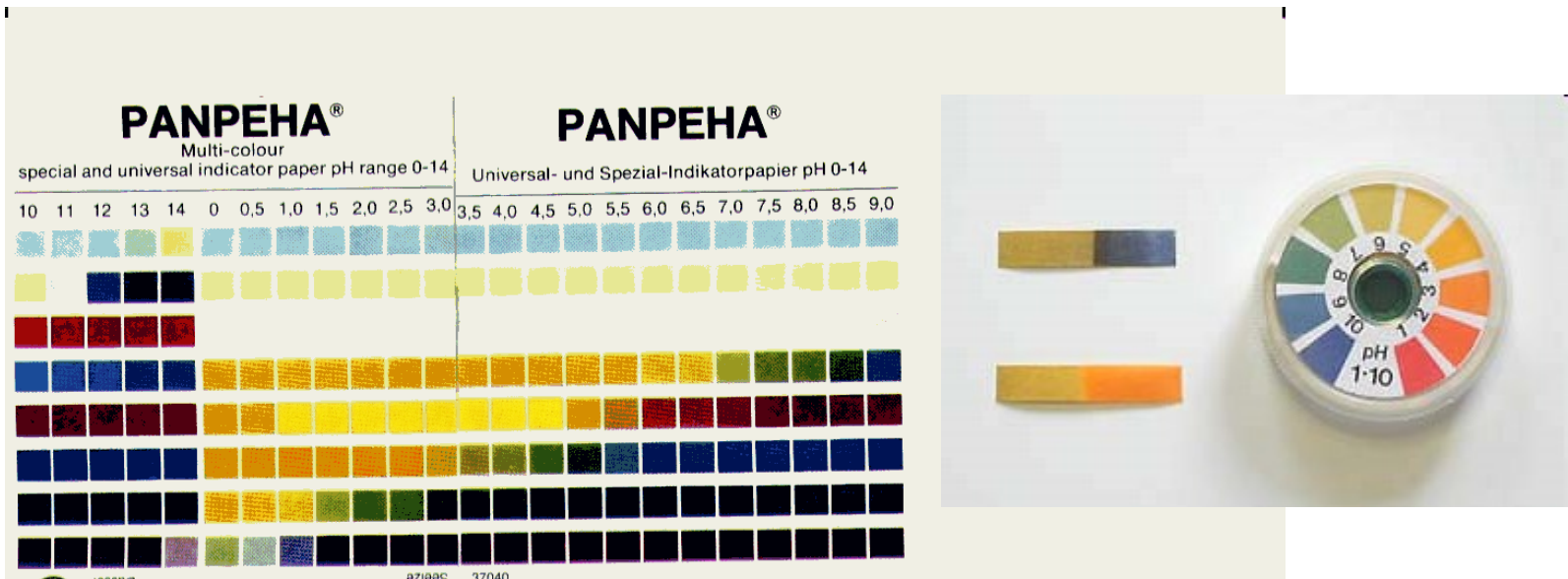
rosa

Giallo alizarina R

giallo



rosso



cartine imbevute di indicatore universale

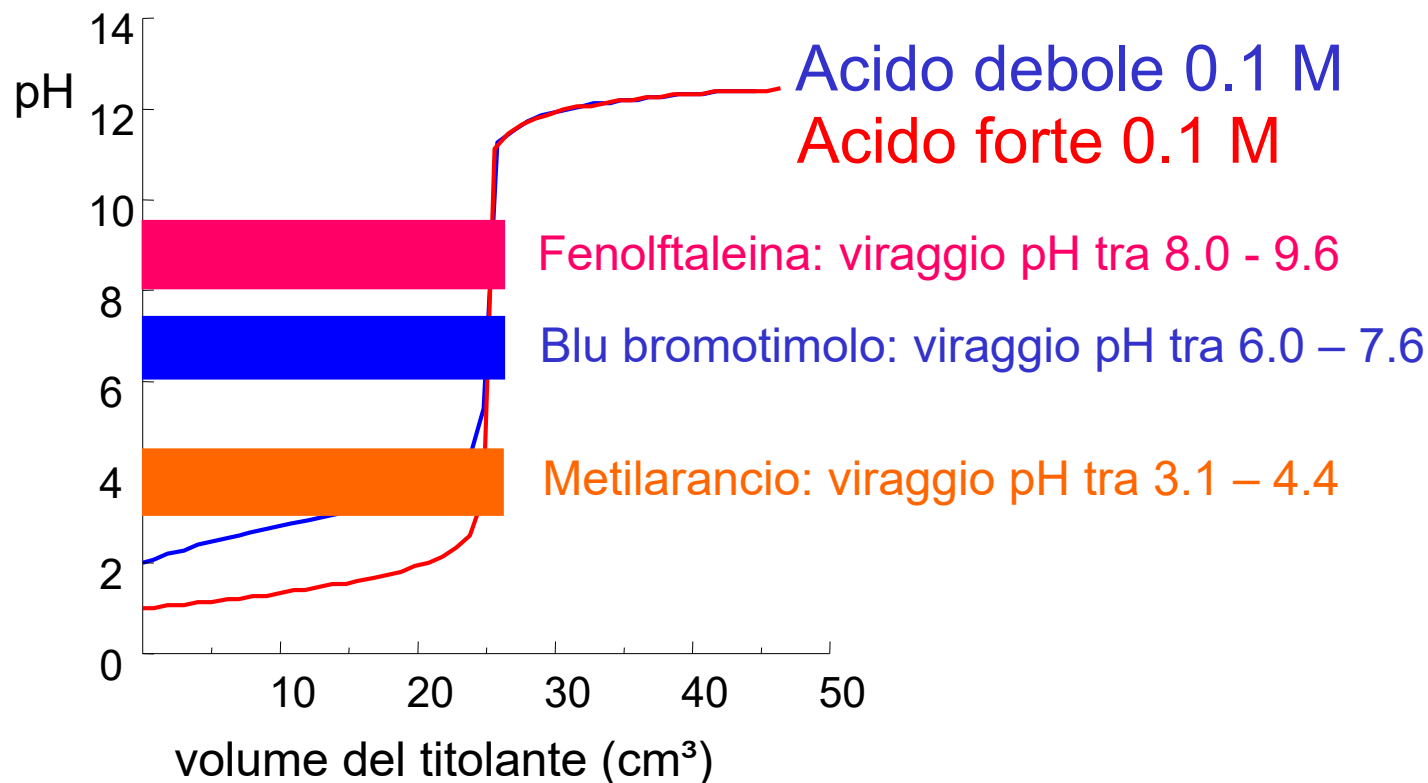
Un indicatore universale è un indicatore cromatico del pH, costituito da una miscela di più sostanze che poste in ambiente acquoso variano la propria colorazione in relazione al pH della soluzione.

Molto pratico

scarsa sensibilità: 0.5 - 1 unità di pH

Per una titolazione **acido forte - base forte** conc. tra 0.1 o 0.05 M, la variazione di pH nell'intorno del punto di equivalenza è molto grande e si possono usare tutti quegli indicatori con intervallo di viraggio compreso tra 5 e 9.

SCELTA DELL'INDICATORE

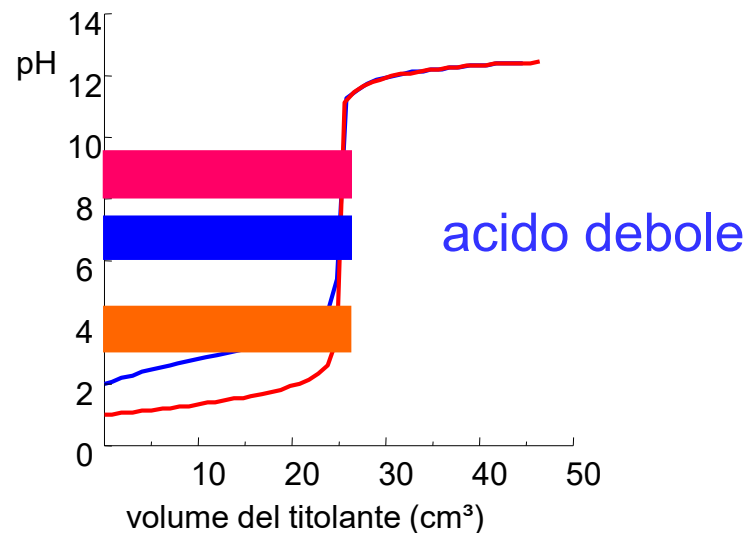


Si puo' scegliere l'indicatore a caso?

**Non si può scegliere l'indicatore a caso,
bisogna che il suo intervallo di viraggio cada
all'interno della variazione di pH in vicinanza del
punto equivalente.**

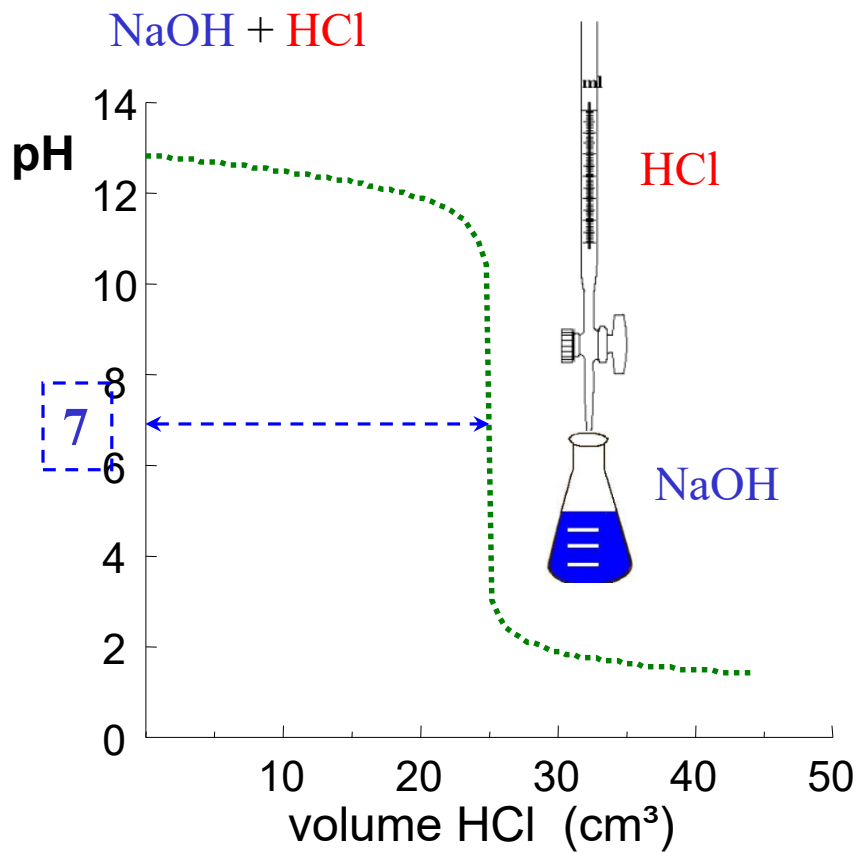
Ad es. dal caso precedente si osserva che non si può scegliere il **metilarancio** per titolare un **acido debole**

Il **metilarancio** vira di colore prima che sia raggiunto il punto equivalente e quindi si commette un errore per difetto

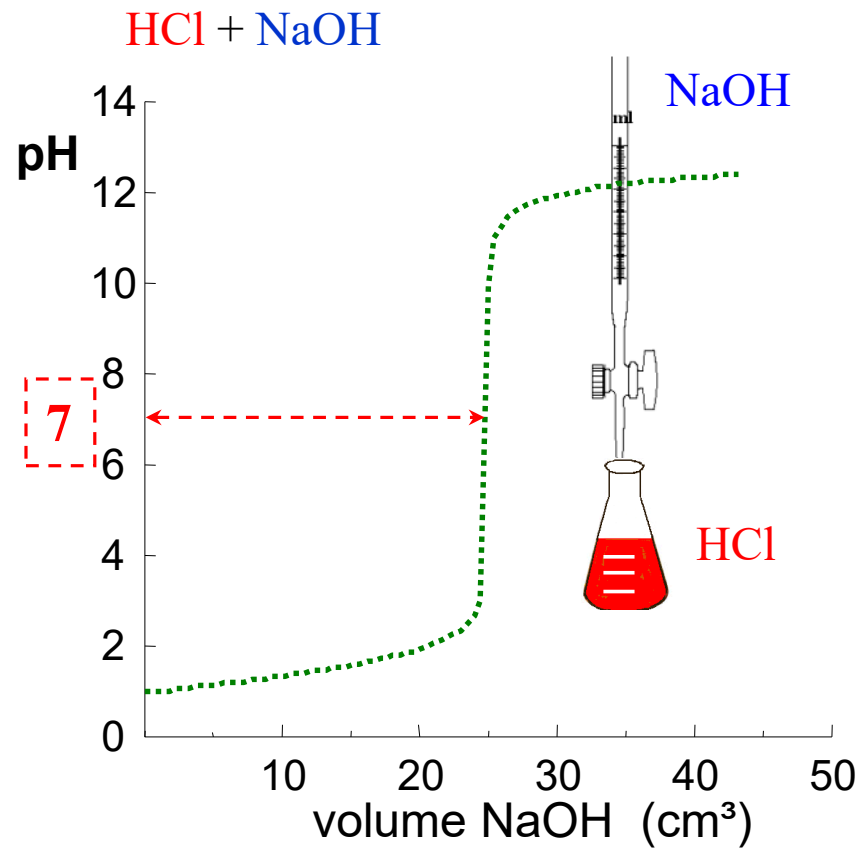


Come varia la forma delle curve di titolazione con la concentrazione e/o con la forza di un acido o di una base?

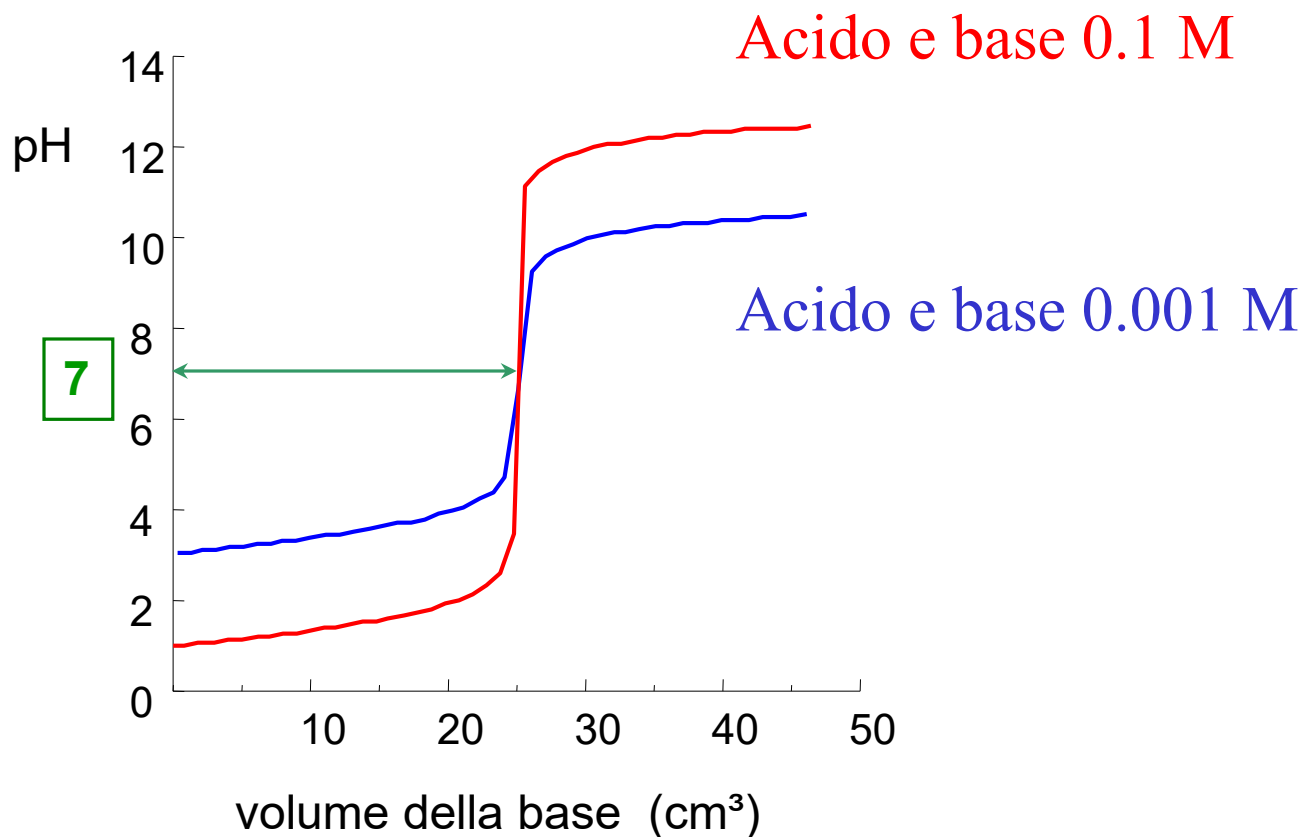
Titolazione di **base forte** con **acido forte**



Titolazione di **acido forte** con **base forte**

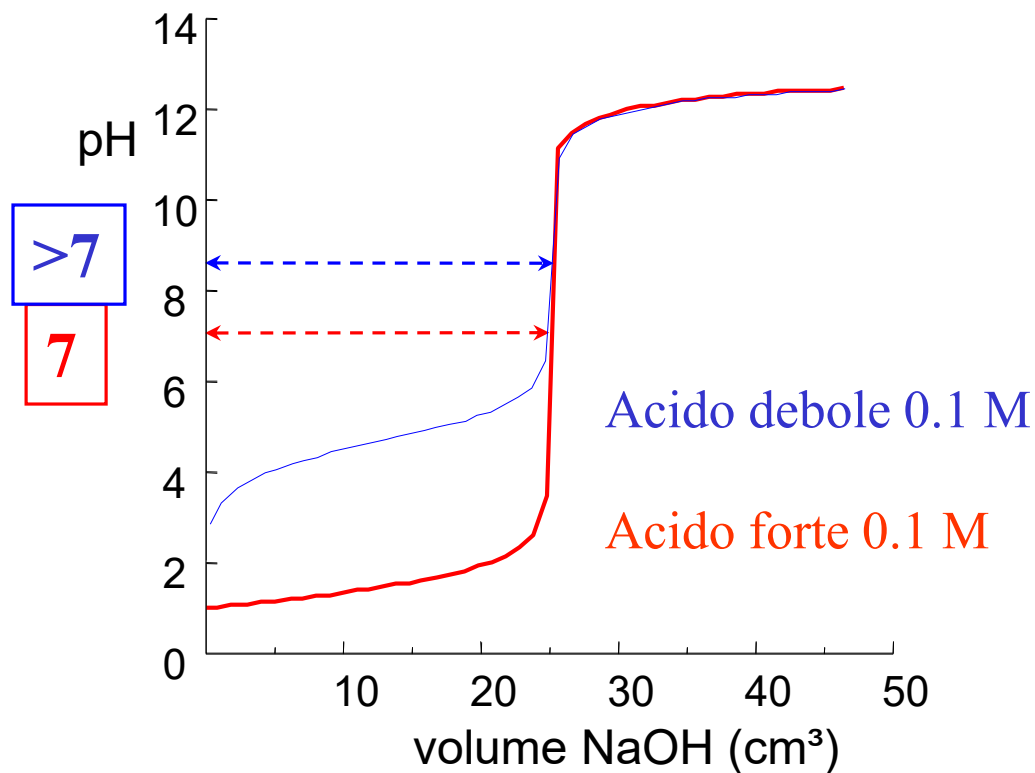


Acido e base **entrambi forti**: effetto della **concentrazione**

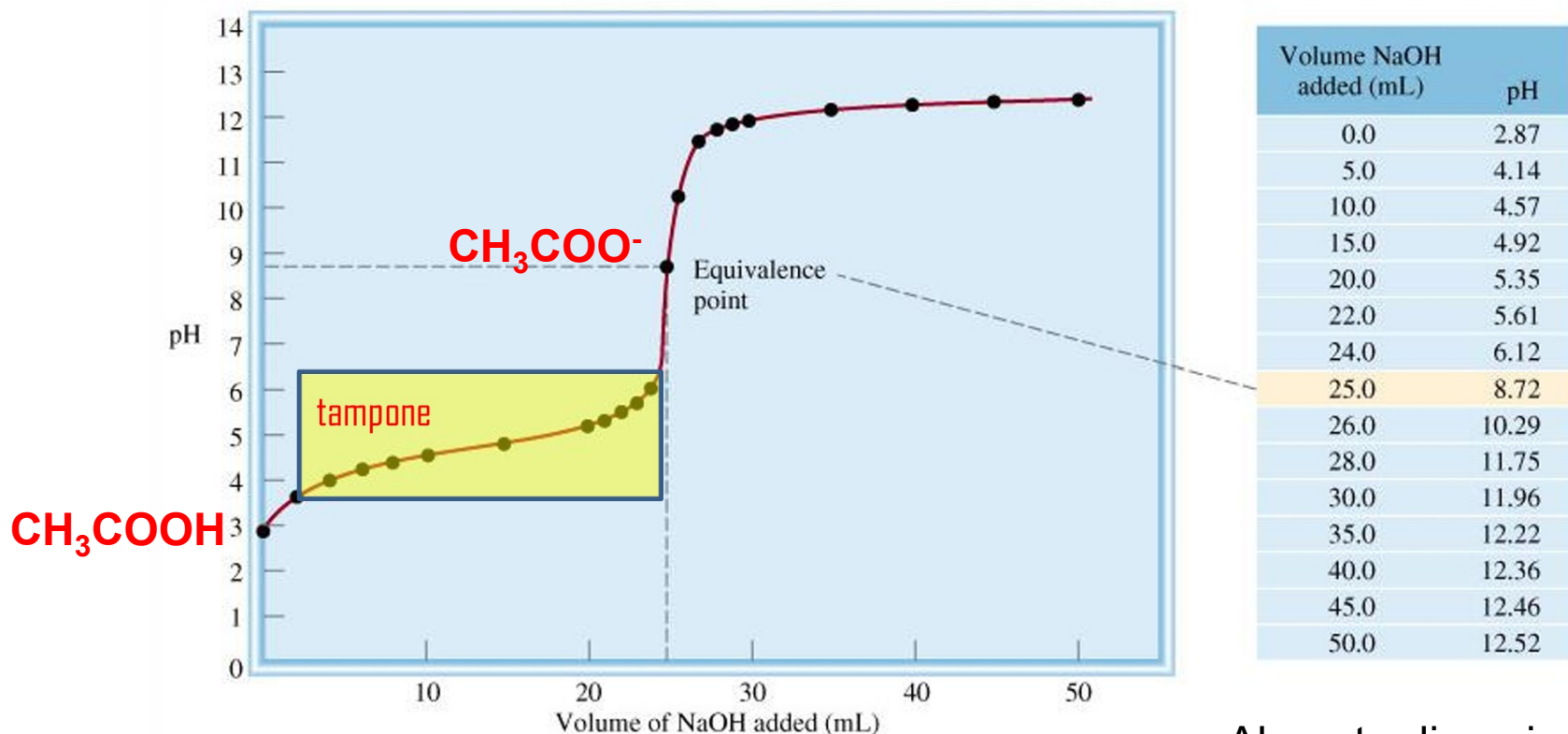


Al diminuire della concentrazione diminuisce la variazione di pH in prossimità del punto equivalente che è però sempre a $\text{pH} = 7.00$

Confronto di curve di titolazione di acido **forte** e **debole** entrambi titolati con base forte



Titolazione di **acido debole** (CH_3COOH) con **base forte**



Il pH aumenta gradualmente nella regione tampone: in soluzione sono presenti l'acido debole e la sua base coniugata

Al punto di equivalenza $\text{pH} > 7$, a causa della reazione della base coniugata con l'acqua



Si può sapere se un acido o una base è **forte** o **debole** dalla sola misura del pH?

NO !!!

Infatti una soluzione di un acido debole ma molto concentrato può avere $\text{pH} <$ di quella di un acido forte ma molto diluito.

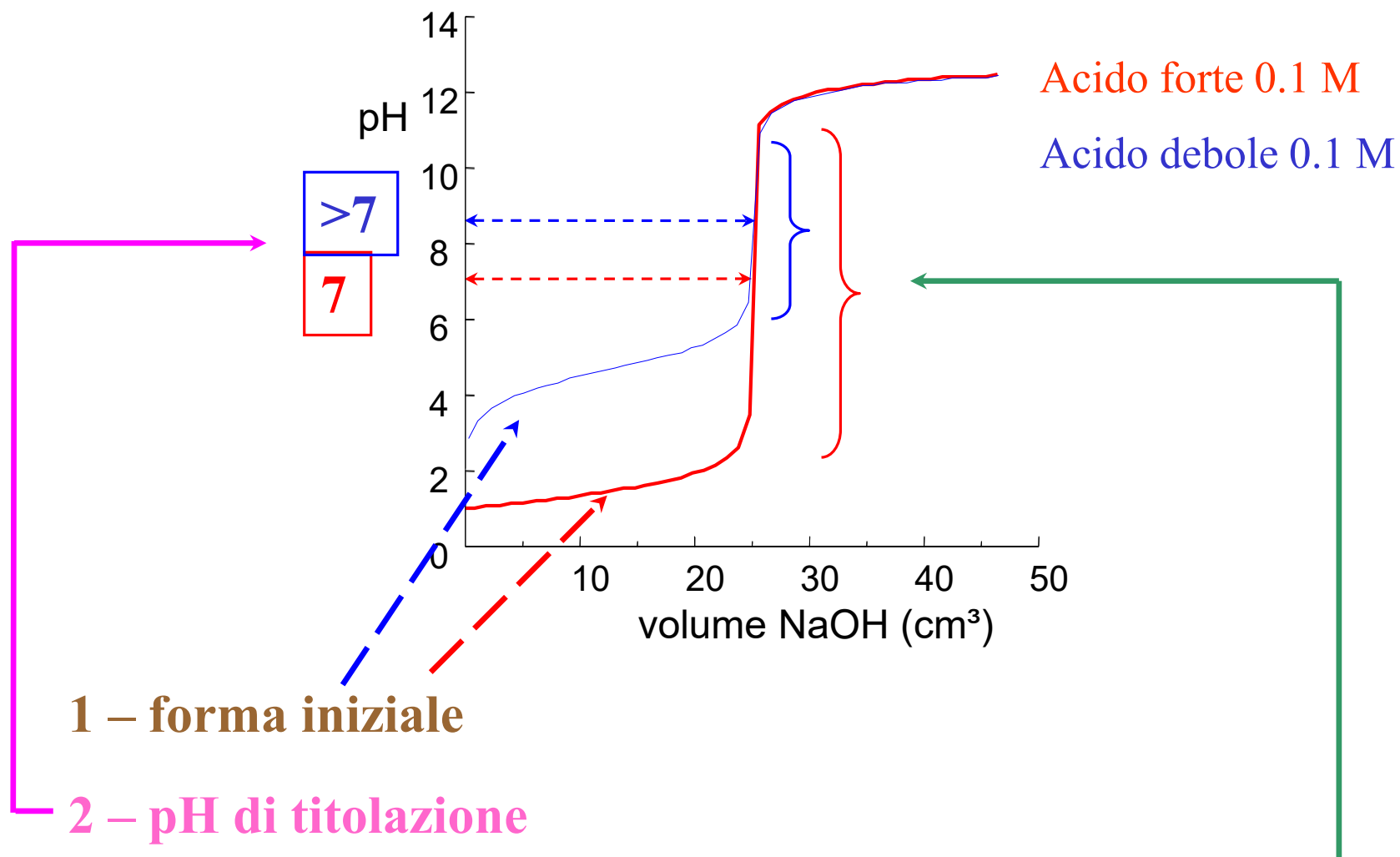
Es. Soluzione CH_3COOH (acido debole) 1 M

ha $\text{pH} = 2.4$

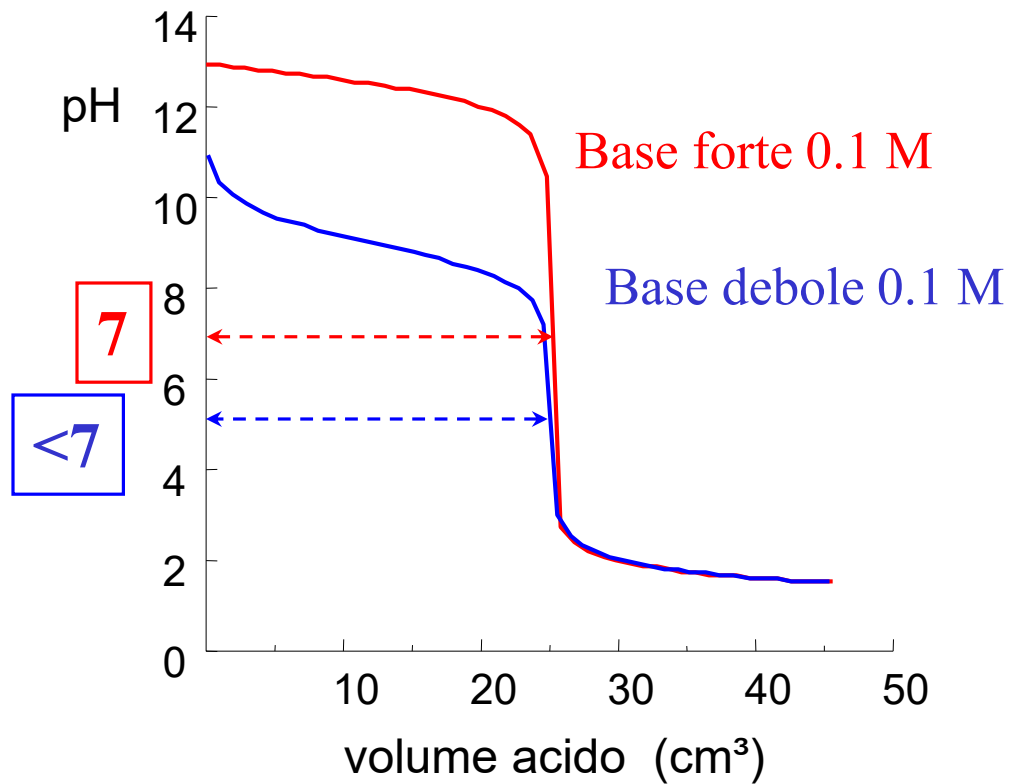
Soluzione HCl (acido forte) 1.0×10^{-5} M

ha $\text{pH} = 5.0$

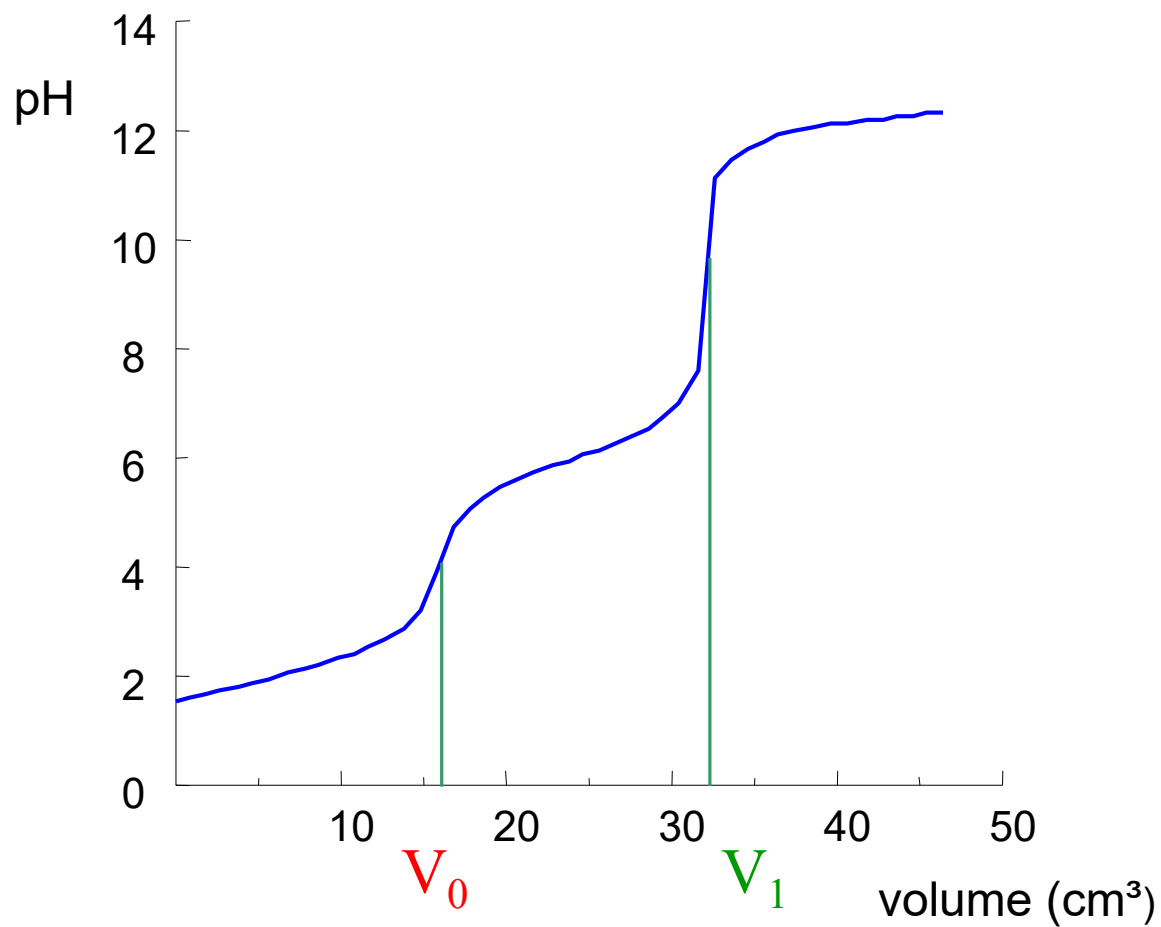
Si deve titolare e osservare la forma delle curve di titolazione:

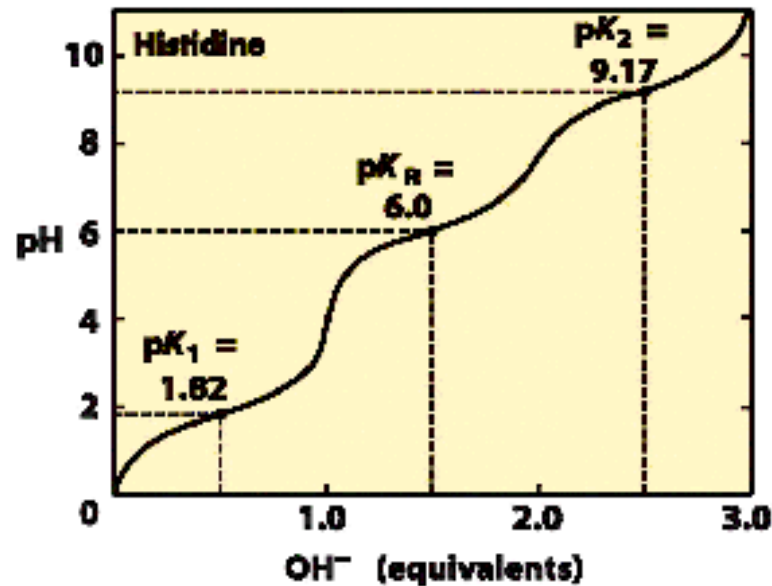
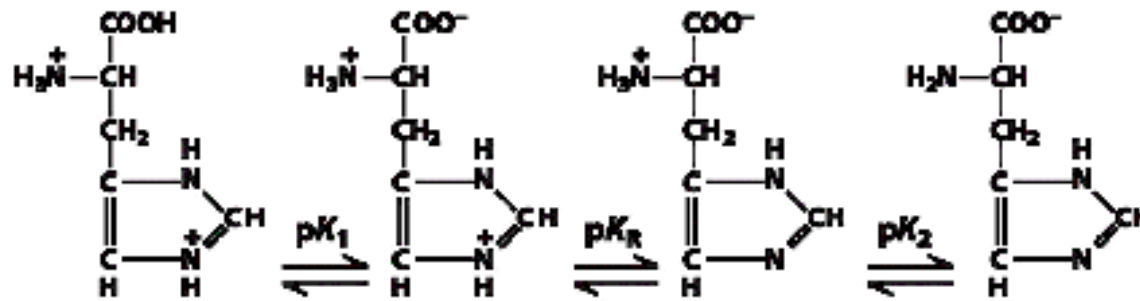


Confronto di curve di titolazione di base **forte** e **debole**
entrambi titolati con acido forte



Titolazione di acido **biprotico** H_2A con base forte





Curva di titolazione per un amminoacido: istidina

Verrà trattata nei corsi successivi

Per effettuare correttamente una determinazione volumetrica, è necessario conoscere con precisione la concentrazione della soluzione titolante (titolo), che può essere uno standard primario o secondario.

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 molecolare in modo da minimizzare l'errore di pesata;
- essere facilmente solubile in acqua.

Se il titolante non è uno standard primario (NaOH), deve essere standardizzato titolando una soluzione di concentrazione circa uguale a quella desiderata, con una quantità nota di uno standard primario opportuno. Il titolante viene quindi
chiamato standard secondario.

Problema relativo all'esperienza 2

NaOH viene utilizzato come base forte nelle titolazioni.

È una sostanza molto igroscopica. Quando pesiamo NaOH, non sappiamo quale % del peso è rappresentato dalla sostanza pura e quale da H_2O . NaOH assorbe anche CO_2 formando miscele di $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Per cui è necessario determinare la sua concentrazione mediante titolazione di una sua soluzione utilizzando uno standard primario (es: ftalato acido di K).

In alternativa **si possono acquistare soluzioni di NaOH a titolo noto.**

Esempio 1

6.9 mL di una soluzione di NaOH 0,13 M titolano 10.0 mL di una soluzione di HCl.

Determinare la concentrazione di HCl.

Al punto equivalente: $n^{\circ} \text{ eq A} = n^{\circ} \text{ eq B}$

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

$$N_A = (N_B \times V_B) / V_A$$

$$N_A = 0.090$$

Esempio 2

5.00 g di NaOH (pm = 40.00) con purezza 90.0 w/w sono sciolti in 245 mL di H₂O. Determinare quanti mL di una soluzione 0.500 M di HCl sono necessari per titolare la soluzione di NaOH.

$$\text{NaOH puro} = 5 \times 0.90 = 4.50 \text{ g} \qquad 4.50/40 = 0.113 \text{ mol}$$

$$\text{molB} = \text{molA}$$

$$0.113 \text{ mol} = 0.5\text{M} \times V_A$$

$$V_A = 0.113/0.5 = 0.225 \text{ L} = 225 \text{ mL}$$

Esempio di calcolo della % di acidità dell'aceto per titolazione con una soluzione di NaOH (Esp 2)

L'acidità dell'aceto viene attribuita alla presenza del solo CH_3COOH ($M = 60.0 \text{ g mol}^{-1}$)

anche se contribuiscono altri acidi, sebbene in quantità trascurabile, come tartarico, citrico, malico e lattico.

L'acidità si esprime come g di CH_3COOH presenti in 100 mL di aceto.

1.0 mL di un aceto sono titolati da 7.5 mL della soluzione di NaOH 0,13 M usando l'indicatore fenolftaleina.

Determinare la % di acidità dell'aceto in g/100 mL

Titolazione dell'aceto

Al punto equivalente $M_A \times V_A = M_B \times V_B$

$$M_A = 0.13 \text{ mol L}^{-1} \times 7.5 \text{ mL} / 1.0 \text{ mL} = 0.98 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pari a } 0.98 \text{ mol L}^{-1} \times 60 \text{ g mol}^{-1} = 59 \text{ g L}^{-1}$$

$$59 \text{ g a.acetico} : 1000 \text{ mL aceto} = x \text{ g a.acetico} : 100 \text{ mL aceto}$$

$$\text{acidità} = 5.9 \%$$

Domande comuni sugli indicatori

Cos'è un indicatore acido-base?

acido o base debole che ha **colori diversi** per la forma **dissociata (in^-) (basica)** e per quella **indissociata (Hin) (acida)** che sono tra loro all'equilibrio.

Un indicatore vale l'altro?

Assolutamente no! L'indicatore va scelto considerando che il suo intervallo di viraggio deve essere compreso nella zona di variazione del pH in prossimità del punto equivalente della specie che si sta titolando.

Quali informazioni si possono ottenere da un indicatore acido-base?

- 1) si può sapere se il pH della soluzione in cui viene messo è
maggiore del pK dell'indicatore +1
oppure
minore del pK dell'indicatore -1
- 2) permette di titolare una soluzione, ovvero di determinare la concentrazione di un acido o una base.

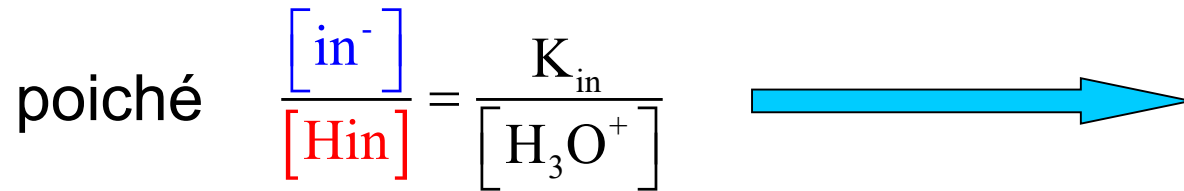
Un indicatore permette di dire se una soluzione è acida o basica?

No! Permette di dire solo se

$\text{pH} \geq \text{pK}_{\text{ind}} + 1$ o se $\text{pH} < \text{pK}_{\text{ind}} - 1$

Scegliendo una miscela di indicatori (detta indicatore universale, spesso in forma di cartine imbevute) si può determinare il pH con sensibilità di ± 1 unità.

Da cosa dipende in quale forma predominante è presente l'indicatore?

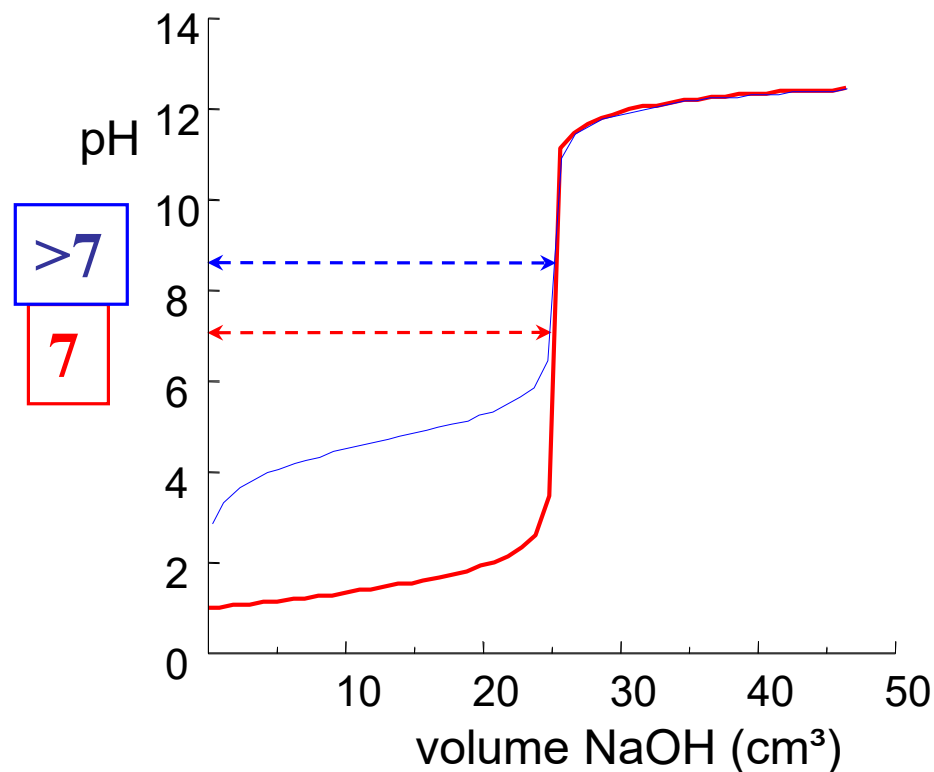


dipende dal K_{in} e dal pH della soluzione

A quale pH avviene la titolazione di

a) un acido debole + base forte

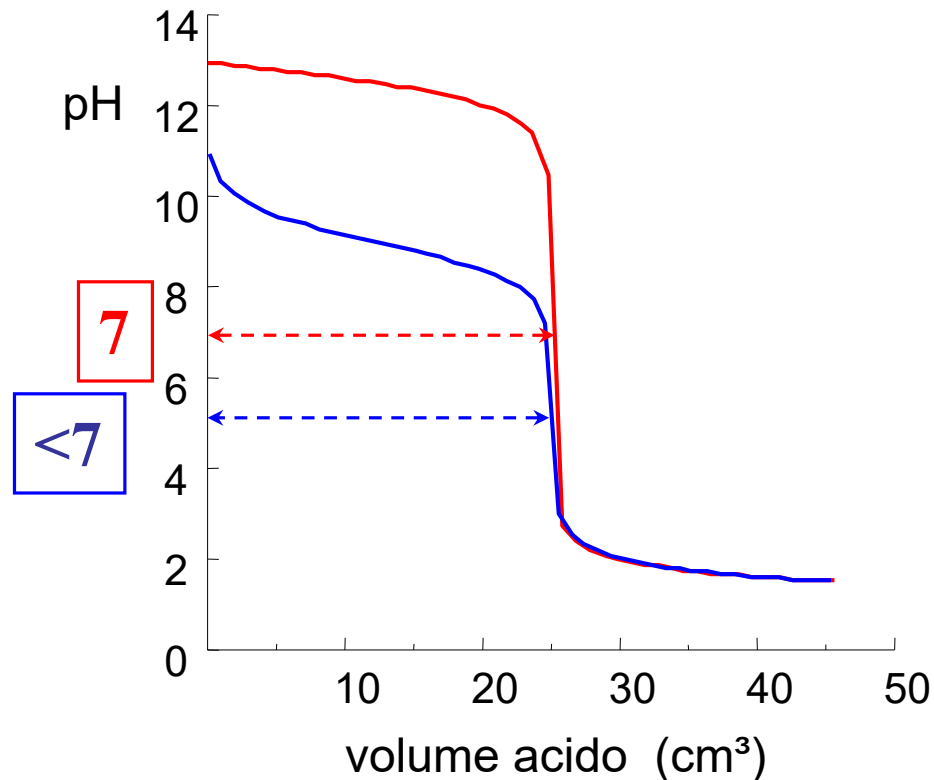
b) un acido forte con una base forte



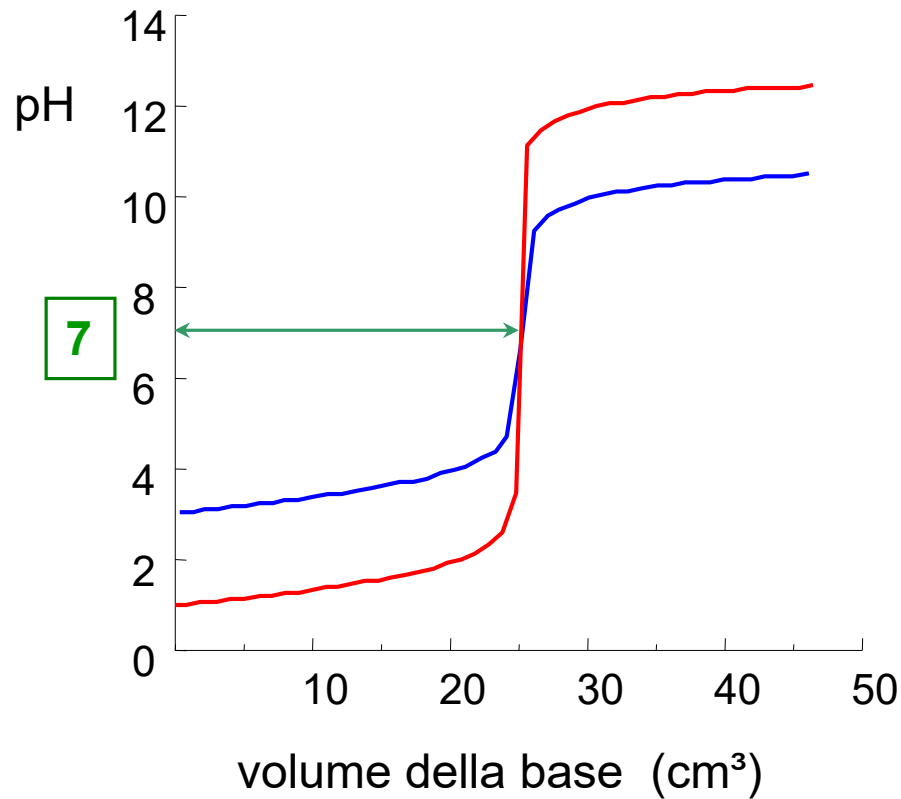
A quale pH avviene la titolazione di

a) una base debole + acido forte

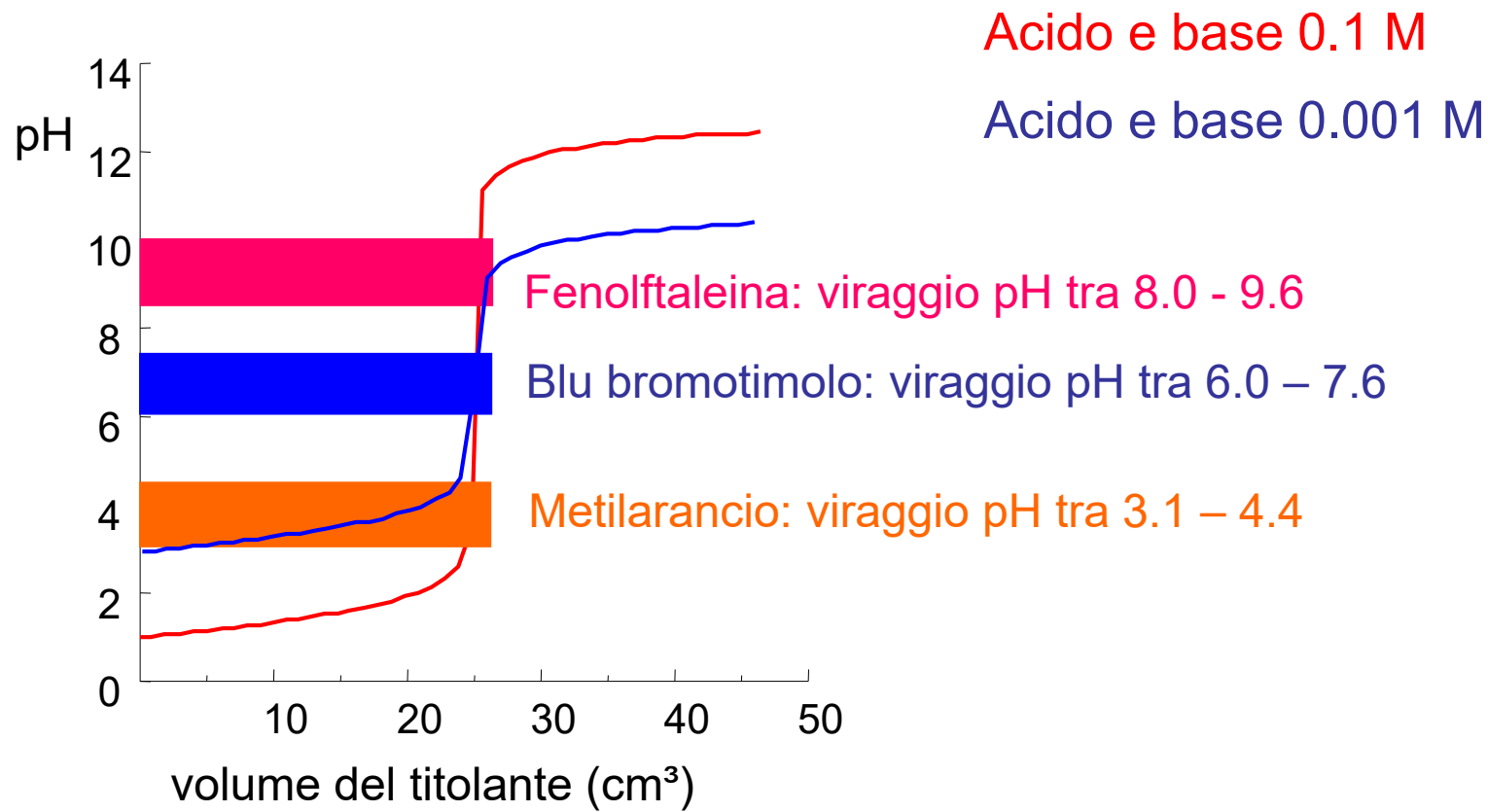
b) una base forte con un acido forte



Come varia la curva di titolazione acido-base con la diluizione?



Se la concentrazione dei reattivi è molto bassa, si possono adoperare gli stessi indicatori che si adoperano per concentrazioni elevate?



Solo il blu di bromotimolo può essere usato in entrambi i casi