

# Metodi chimici di analisi

I metodi chimici di analisi sono fondati sulla misura della quantità di un componente essenzialmente in due modi:

- direttamente per pesata del componente o di un suo derivato di composizione definita (**metodi gravimetrici**)
- indirettamente per misura del volume di sostanza richiesta per reagire completamente con il componente (**metodi volumetrici**)

| Proprietà                         | Metodi           |
|-----------------------------------|------------------|
| Peso                              | gravimetrici     |
| Volume                            | volumetrici      |
| Potenziale                        | elettroanalitici |
| Conducibilità                     | elettroanalitici |
| Assorbimento/emissione radiazioni | spettroscopici   |

1

## Metodi volumetrici (titolazioni)

La titolazione è il procedimento mediante il quale si determina la quantità di una sostanza presente in soluzione mediante aggiunta di una soluzione titolata (cioè a concentrazione nota) di un reattivo fino al completamento della reazione (punto di equivalenza).

Una titolazione viene quindi definita come misura volumetrica di una soluzione titolante che reagisce QUANTITATIVAMENTE ( $K_{eq}$  molto grande) con l'analita.

NON vi devono essere reazioni collaterali a carico di reagenti e prodotti.



2

# Metodi volumetrici (titolazioni)

In una determinazione volumetrica, il reagente (**titolante**) viene aggiunto al componente da determinare (**analita**) in successive porzioni sotto forma di soluzione a concentrazione esattamente nota (**soluzione standard**).

## Soluzioni standard

Si preparano per:

- pesata esatta del reagente e successiva diluizione a volume noto
- prelievo di un volume esatto di soluzione a concentrazione nota e successiva diluizione a volume noto
- standardizzazione della soluzione mediante utilizzo di uno standard primario (reagente puro, stabile, non igroscopico, elevato peso molecolare, essiccabile, solubile in acqua...)

3

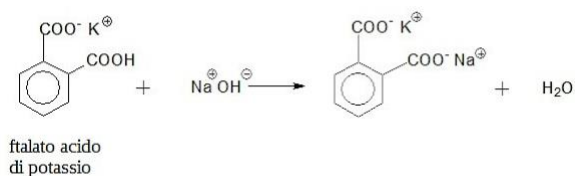
# Metodi volumetrici (titolazioni)

- standardizzazione della soluzione mediante utilizzo di uno standard primario (reagente puro, stabile, non igroscopico, elevato peso molecolare, essiccabile, solubile in acqua...)

## **STANDARD PRIMARI IN LAB:**

HCl: Standardizzazione con **sodio carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )**

NaOH: Standardizzazione con **ftalato acido di potassio**



4

# Metodi volumetrici (titolazioni)

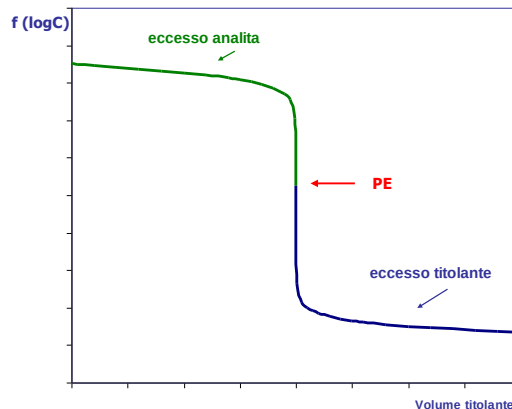
La reazione può esser analizzata prendendo in considerazione i diversi stadi:

- 1 **punto iniziale** (equivalenti di titolante aggiunto = 0): in soluzione è presente solo analita;
- 2 **eccesso di analita** (gli equivalenti di titolante aggiunto sono inferiori agli equivalenti di analita iniziali): in soluzione sono presenti analita e prodotti;
- 3 **punto di equivalenza** (equivalenza chimica, gli equivalenti di titolante aggiunto sono uguali agli equivalenti di analita iniziali): in soluzione sono presenti solo prodotti;
- 4 **eccesso di titolante** (gli equivalenti di titolante aggiunto sono superiori agli equivalenti di analita iniziali): in soluzione sono presenti titolante e prodotti.

5

# Metodi volumetrici (titolazioni)

Questa situazione viene descritta da un grafico che rappresenta il **variare della concentrazione di analita in funzione del volume di titolante aggiunto** (in ordinata si riporta sempre una funzione logaritmica della concentrazione ed in ascissa il volume di titolante).



6

# Molarità e Normalità

## **Molarità**

È il numero di moli di soluto presenti in un litro di soluzione:

Molarità = moli di soluto/litri di soluzione

Le unità sono mol/litro, indicate con M.

## **Normalità**

È il numero di equivalenti di soluto presenti in un litro di soluzione:

Normalità = equivalenti di soluto/litri di soluzione (N)

$n^\circ$  equivalenti = grammi/peso equivalente (peso equivalente = Massa Molecolare/n)  
dove  $n = H^+, OH^-, e^-$

7

# Molarità e Normalità

## **Come passare da Normalità a Molarità**

Si applica la seguente equazione:

$$N \text{ (eq/l)} = M \text{ (mol/l)} * n \text{ (eq/mol)}$$

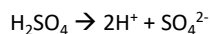
$n$  è un numero il cui valore dipende dal tipo di sostanza e dal tipo di reazione a cui partecipa.

8

# Molarità e Normalità

## Esempi:

Nel caso di una dissociazione di un acido (o di una base),  $n$  corrisponde al numero di ioni  $H^+$  (o ioni  $OH^-$ ) liberati.



Si liberano 2 ioni  $H^+$ ,  $n = 2$ .

Quindi una soluzione di acido solforico con  $M = 0,1$  avrà  $N = 0,2$

Per un acido monoprotico  $N \equiv M$  (es  $HCl$ ,  $HNO_3$ )

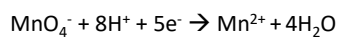
9

# Molarità e Normalità

## Esempi:

Nel caso di una reazione redox,  $n$  corrisponde al numero di elettroni acquistati (o ceduti) dalla sostanza

Nella riduzione di  $MnO_4^-$  a  $Mn^{2+}$  sono coinvolti 5 elettroni:



$n = 5$

Quindi una soluzione di  $KMnO_4$  con  $M = 0,2$  avrà  $N = 1$

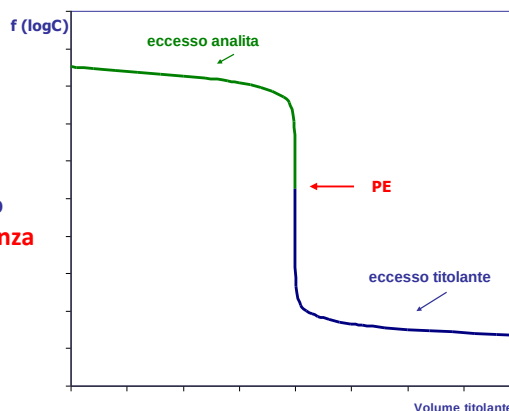
10

# Metodi volumetrici (titolazioni)

La curva di titolazione si ottiene per VIA TEORICA a partire dai seguenti dati:



$N_A$  normalità dell'analita  
 $V_A$  volume iniziale di analita  
 $N_T$  normalità del titolante  
 $V_T$  volume di titolante aggiunto  
 $V_{PE}$  volume al punto di equivalenza



11

# Metodi volumetrici (titolazioni)

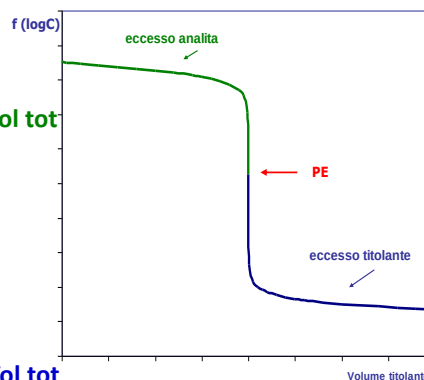
utilizzando le seguenti equazioni:

1  $V_T = 0$  solo ANALITA  
 $\log C = \log N_A$

2  $0 < V_T < V_{PE}$  eccesso ANALITA  
 $\text{Conc A} = (\text{n. eq. iniziali} - \text{n. eq. reagiti}) / \text{Vol tot}$   
 $= (N_A * V_A - N_T * V_T) / (V_A + V_T)$

3  $V_T = V_{PE}$  PUNTO DI EQUIVALENZA  
 n. eq. analita = n. eq. titolante  
 $N_A V_A = N_T V_T$

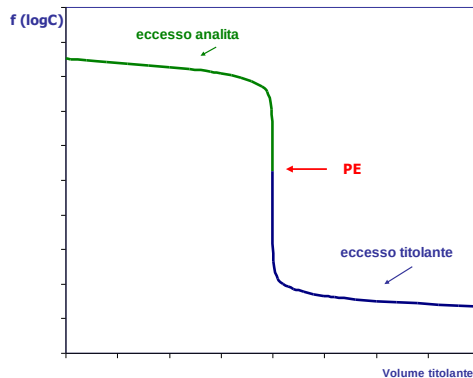
4  $V_T > V_{PE}$  eccesso TITOLANTE  
 $\text{Conc T} = (\text{n. eq. aggiunti} - \text{n. eq. reagiti}) / \text{Vol tot}$   
 $= (N_T * V_T - N_A * V_A) / (V_A + V_T)$



12

# Metodi volumetrici (titolazioni)

La concentrazione di analita diminuisce gradualmente perché l'analita reagisce con il titolante ed aumenta il volume.

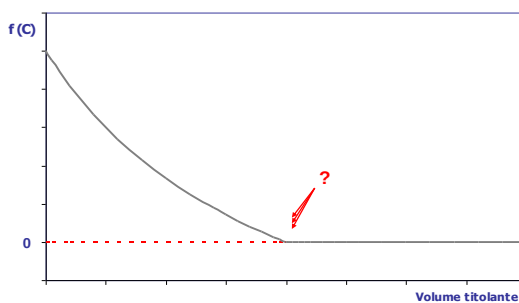


Si nota inoltre una brusca variazione di ordinata corrispondente al punto di equivalenza (ad una minima variazione di volume corrisponde una grande variazione di ordinata)

13

# Metodi volumetrici (titolazioni)

Un grafico che rappresenta le variazioni di concentrazione (NON in forma logaritmica) non avrebbe dato informazioni accurate sull'esatta posizione del punto di equivalenza.



14

# Metodi volumetrici (titolazioni)

Perché è importante determinare esattamente la posizione del punto di equivalenza?

Al **punto di equivalenza** vale la seguente relazione (**punto 3**):

$$\text{n. eq. analita} = \text{n. eq. titolante}$$

È quindi possibile risolvere l'incognita e determinare la QUANTITÀ di analita:

- analita in soluzione**

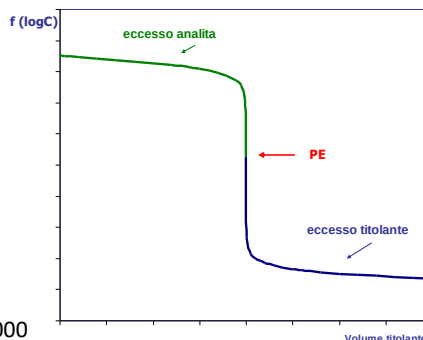
$$N_A V_A = N_T V_T$$

$$N_A = (N_T V_T) / V_A$$

- analita solido**

$$\text{grammi}_A / \text{peso equivalente}_A = N_T V_T (\text{ml}) / 1000$$

$$\text{grammi}_A = N_T V_T (\text{ml}) * \text{peso equivalente}_A / 1000$$



15

# Metodi volumetrici (titolazioni)

Concludendo, è possibile determinare la concentrazione di un analita se:

- 1 esiste una reazione quantitativa tra l'analita ed il titolante
- 2 si dispone di una soluzione a concentrazione esattamente nota di titolante (la  $N_T$  è necessaria per risolvere l'equazione al punto di equivalenza)
- 3 si noti una BRUSCA variazione di ordinata corrispondente al punto di equivalenza
- 4 sia possibile determinare esattamente la posizione del punto di equivalenza (indicatori chimici, metodi strumentali, elaborazioni grafiche ecc...)

16

# Metodi volumetrici (titolazioni)

In base alle caratteristiche di reattività chimica dell'analita i metodi volumetrici possono esser suddivisi in:

| Analita           | Titolante | Metodo                               |
|-------------------|-----------|--------------------------------------|
| acido             | base      | <b>titolazioni acido - base</b>      |
| base              | acido     | <b>titolazioni acido - base</b>      |
| ossidante         | riducente | <b>titolazioni redox</b>             |
| riducente         | ossidante | <b>titolazioni redox</b>             |
| alogenuri         | argento   | <b>titolazioni di precipitazione</b> |
| cationi metallici | EDTA      | <b>titolazioni complessometriche</b> |

17

# Metodi volumetrici (titolazioni)

L'individuazione del punto equivalente può avvenire:

- in seguito del brusco cambiamento di colore di un indicatore
- in base alla variazione di una grandezza fisica misurata durante la titolazione:
  - ❖ **potenziale (titolazioni potenziometriche)**
  - ❖ **resistenza (titolazioni conduttometriche)**
  - ❖ **corrente (titolazioni amperometriche)**
  - ❖ (temperatura → titolazioni termometriche; indice di rifrazione → titolazioni rifrattometriche; viscosità → titolazioni viscosimetriche...)

18

# Titolazioni acido-base

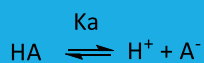
I metodi volumetrici in cui l'**analita** ha caratteristiche **acide** sono noti come **titolazioni acido-base** o **titolazioni di neutralizzazione**.

La descrizione dettagliata dei vari casi segue la strategia generale già discussa. Pertanto se l'analita è un acido, la reazione su cui si basa la titolazione è la neutralizzazione dell'**acido** (**ANALITA**) con una soluzione **a concentrazione nota** (**TITOLANTE**) di **base forte**.

Acido forte: completamente dissociato in soluzione acquosa (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Acido debole: parzialmente dissociato in soluzione acquosa

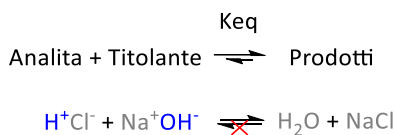


$$K_a = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

19

# Titolazioni acido forte-base forte

La reazione di titolazione è la seguente:



È una reazione quantitativa con  $K_{eq} \rightarrow \infty$

La curva di titolazione viene ricavata per via teorica valutando il pH nelle diverse situazioni a partire dai seguenti dati:

- N (H<sup>+</sup>) = Normalità analita
- V (H<sup>+</sup>) = Volume iniziale analita
- N (OH<sup>-</sup>) = Normalità titolante
- V (OH<sup>-</sup>) = Volume titolante aggiunto
- V<sub>PE</sub> = Volume al punto di equivalenza
- K<sub>w</sub> = 10<sup>-14</sup> = Costante di autoprotolisi H<sub>2</sub>O

20

# Titolazioni acido forte-base forte

ed utilizzando le seguenti equazioni:

## 1 Punto iniziale $V(OH^-) = 0$

$$[H^+] = N(H^+)$$

$$pH = -\log [H^+]$$



## 2 eccesso ANALITA $0 < V(OH^-) < V_{PE}$

$$[H^+] = (n. \text{ eq. iniziali} - n. \text{ eq. reagiti}) / \text{Vol totale}$$

$$= [N(H^+) * V(H^+) - N(OH^-) * V(OH^-)] / [V(H^+) + V(OH^-)]$$

## 3 PUNTO DI EQUIVALENZA $V(OH^-) = V_{PE}$

$$n. \text{ eq. analita} = n. \text{ eq. titolante}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$pH = 7.00$$

## 4 eccesso TITOLANTE $V(OH^-) > V_{PE}$

$$[OH^-] = (n. \text{ eq. aggiunti} - n. \text{ eq. reagiti}) / \text{Vol totale}$$

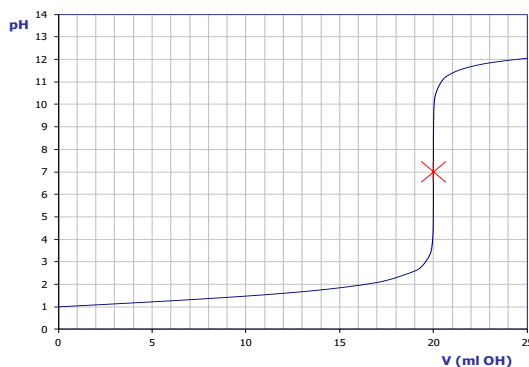
$$= [N(OH^-) * V(OH^-) - N(H^+) * V(H^+)] / [V(H^+) + V(OH^-)]$$

21

# Titolazioni acido forte-base forte

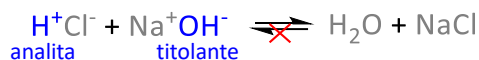


La curva di titolazione viene rappresentata graficamente dalle variazioni di pH (funzione logaritmica della concentrazione) in funzione del volume di titolante aggiunto.



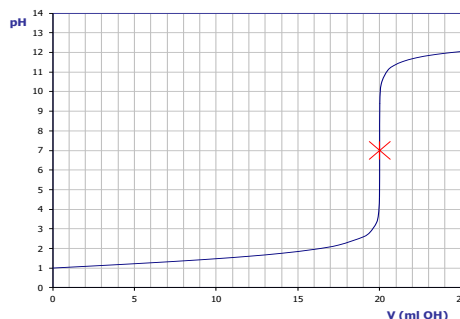
22

# Titolazioni acido forte-base forte



Viene discussa nei seguenti termini:

- Il pH aumenta nel corso di tutta la titolazione ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ );
- il punto iniziale è funzione della sola concentrazione iniziale di analita;
- il pH prima del punto di equivalenza è sempre acido (eccesso di analita);
- il pH al punto di equivalenza vale sempre 7.00, qualsiasi sia la concentrazione di analita e titolante;
- il pH dopo il punto di equivalenza è sempre basico (eccesso di titolante).

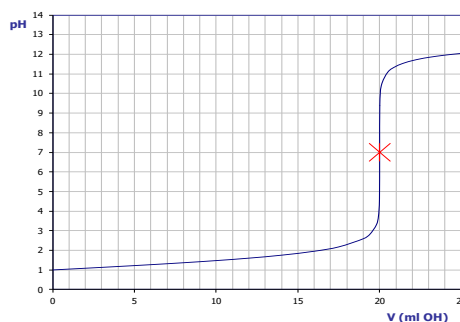


23

# Titolazioni acido forte-base forte



[video titolazione acido forte base forte](#)



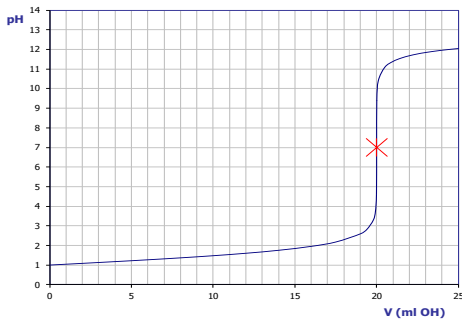
24

# Titolazioni acido forte-base forte



Si osserva inoltre una “brusca” variazione di ordinata (pH) in corrispondenza del punto di equivalenza: minime variazioni di volume determinano grandi variazioni di pH.

Nei metodi classici, non strumentali, il punto di equivalenza viene evidenziato da **indicatori chimici acido – base**.



25

Analisi: **Standardizzazione di HCl**

**N** (media)

=

|   | Pesata $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g) | Volume titolante (ml) | N (calcolata) |
|---|-------------------------------------|-----------------------|---------------|
| 1 |                                     |                       |               |
| 2 |                                     |                       |               |
| 3 |                                     |                       |               |
| 4 |                                     |                       |               |
| 5 |                                     |                       |               |

Analisi: **NaOH**

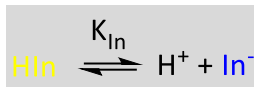
|   | Prelievo (ml) | Volume titolante (ml) | Valore calcolato |
|---|---------------|-----------------------|------------------|
| 1 |               |                       |                  |
| 2 |               |                       |                  |
| 3 |               |                       |                  |
| 4 |               |                       |                  |
| 5 |               |                       |                  |

Risultato analisi: \_\_\_\_\_ Valore teorico: \_\_\_\_\_ Errore %: \_\_\_\_\_

26

## Indicatori acido – base

Gli **indicatori acido – base** sono sostanze organiche con caratteristiche acide (o basiche) che presentano una colorazione diversa a seconda che si trovino nella forma dissociata o indissociata.



$$K_{\text{In}} = [\text{H}^+] \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

La prevalenza di uno dei due colori è percepibile soltanto se la concentrazione di una forma prevale di almeno 10 volte rispetto l'altra:

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 10 \rightarrow \text{BLU}$$

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 1/10 \rightarrow \text{GIALLO}$$

27

## Indicatori acido – base

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 10 \rightarrow \text{BLU}$$

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 1/10 \rightarrow \text{GIALLO}$$

Nelle due situazioni, la costante di equilibrio  $K_{\text{In}} = [\text{H}^+] \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$  in forma logaritmica diviene:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} - \log 10 = \text{p}K_{\text{In}} - 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} - \log 1/10 = \text{p}K_{\text{In}} + 1$$

per cui:

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

definito come **intervallo di viraggio**.

L'**intervallo di viraggio** corrisponde quindi alla variazione di pH necessaria affinché l'indicatore cambi colore: se, ad esempio, si utilizza un indicatore con  $\text{p}K_{\text{In}} = 7$  si potrà apprezzare la variazione cromatica nel passaggio da pH 6 a pH 8.

28

## Indicatori acido – base

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 10 \rightarrow \text{BLU}$$

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 1/10 \rightarrow \text{GIALLO}$$

$$K_{\text{In}} = [\text{H}^+] \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{In}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad \begin{array}{l} [\text{HIn}]/[\text{In}^-] = 1/10 \text{ BLU} \\ [\text{HIn}]/[\text{In}^-] = 10 \text{ GIALLO} \end{array}$$

$$[\text{H}^+] \leq K_{\text{In}} \text{ 1/10 BLU} \quad [\text{H}^+] \geq K_{\text{In}} \text{ 10 GIALLO}$$

$$\text{pH} = -\log 10 K_{\text{In}} = -1 + \text{p}K_{\text{In}} \text{ GIALLO}$$

$$\text{pH} = -\log K_{\text{In}}/10 = -(-1) + \text{p}K_{\text{In}} = 1 + \text{p}K_{\text{In}} \text{ BLU}$$

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

**intervallo di viraggio**

L'**intervallo di viraggio** corrisponde quindi alla variazione di pH necessaria affinché l'indicatore cambi colore: se, ad esempio, si utilizza un indicatore con  $\text{p}K_{\text{In}} = 7$  si potrà apprezzare la variazione cromatica nel passaggio da pH 6 a pH 8.

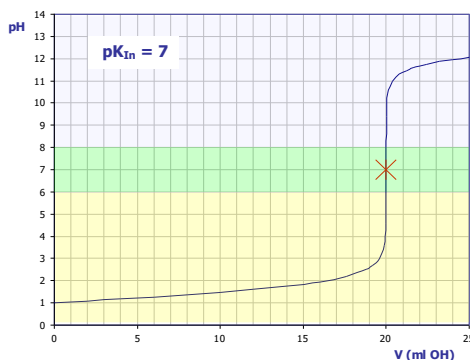
29

## Indicatori acido – base

In pratica, si sceglie un indicatore che abbia un valore di  $\text{p}K_{\text{In}}$  il più vicino possibile al valore di pH corrispondente al punto di equivalenza.

L'indicatore appare nella forma indissociata (giallo) fino ad una unità di pH prima del suo  $\text{p}K_{\text{In}}$  e nella forma dissociata (blu) una unità di pH dopo il valore di  $\text{p}K$ .

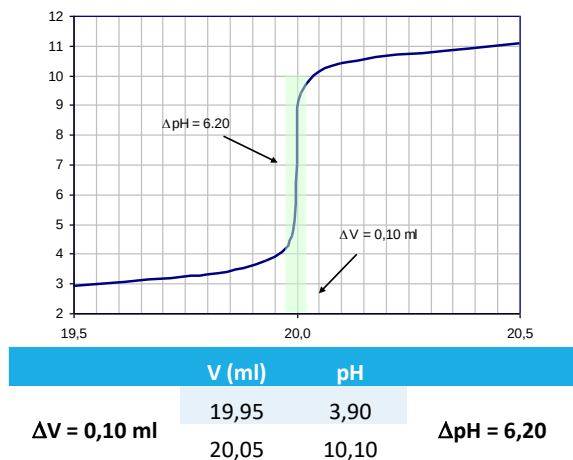
Se il  $\text{p}K_{\text{In}}$  corrisponde al pH del punto di equivalenza, l'intervallo di viraggio (verde) è centrato sul punto di equivalenza.



30

## Indicatori acido – base

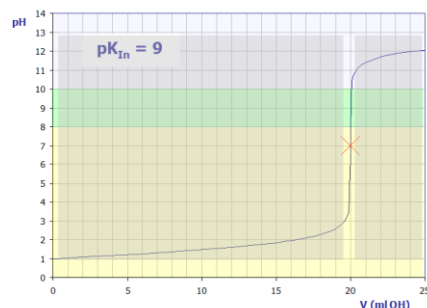
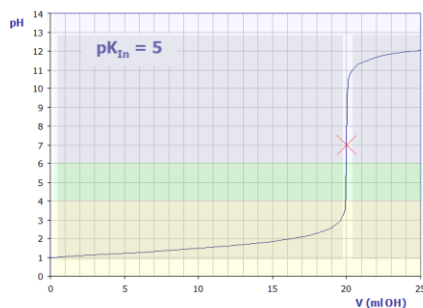
Nel caso in esame, considerando l'ampiezza verticale del punto di equivalenza, la scelta dell'indicatore è più ampia.



31

## Indicatori acido – base

Ad esempio, anche indicatori con valori di  $pK_{In} = 5$  o  $pK_{In} = 9$  danno risultati accurati.



32

## Indicatori acido – base

La scelta dell'indicatore dipende quindi da:

- valore di pH al punto di equivalenza
- variazione di pH in corrispondenza del punto di equivalenza

Pertanto i parametri che modificano le due situazioni descritte condizionano la scelta dell'indicatore e quindi la risoluzione del problema analitico:

- in una titolazione acido forte – base forte il pH al punto di equivalenza vale sempre 7;
- la curva di titolazione, e quindi la variazione di pH al punto di equivalenza, potrà esser modificata da tutti e soli quei parametri che compaiono nelle equazioni utilizzate per descriverla: in questo caso solo la **diluizione**.

**Diluizione** = diminuzione di concentrazione e/o = aumento di volume

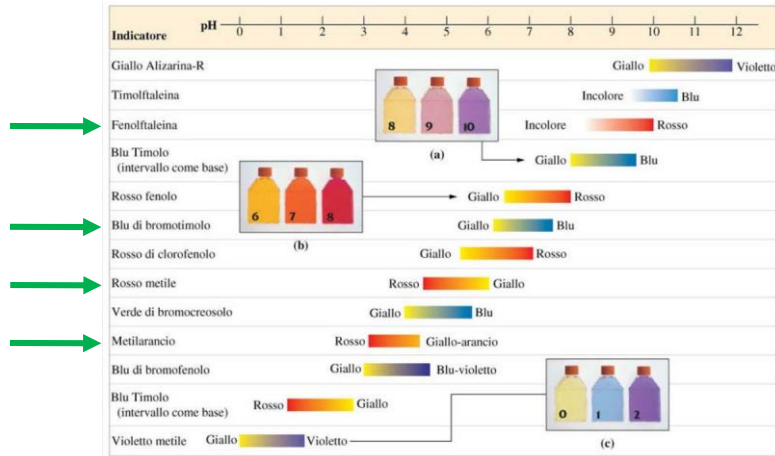
33

## Indicatori acido – base

[indicatori acido base](#)

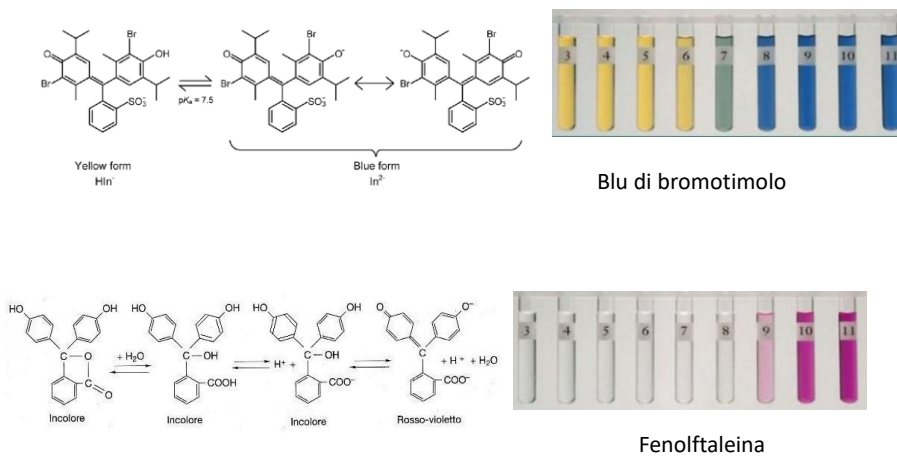
34

# Indicatori acido – base



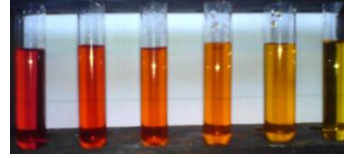
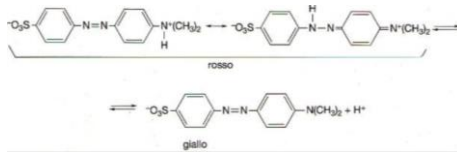
35

# Indicatori acido – base



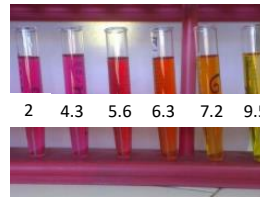
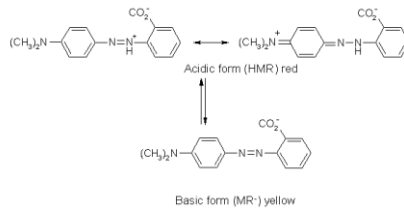
36

# Indicatori acido – base



Metil arancio

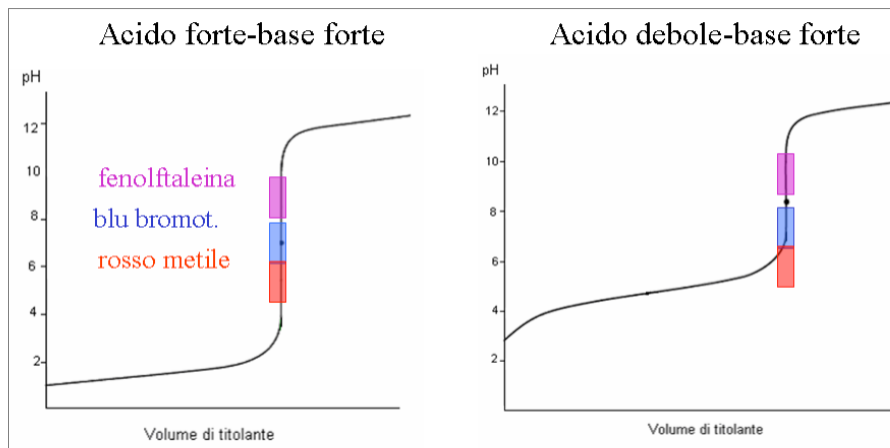
| Indicator     | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|
| pH Range      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |
| Methyl Orange |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |
| 3.0-4.4       |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |
| Methyl Red    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |
| 4.4-6.2       |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |



Rosso metile

37

# Indicatori acido – base



38

# Indicatori acido – base

