

ANALISI VOLUMETRICA

AA 2021/2022

Prof. Manuel Sergi (msergi@unite.it)

ANALISI VOLUMETRICA

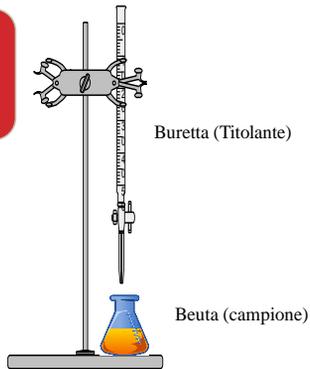
- ✓ ACIDO-BASE
- ✓ PRECIPITAZIONE
- ✓ COMPLESSOMETRICA
- ✓ OSSIDO-RIDUZIONE

In una titolazione l'analita reagisce con un reagente addizionato sotto forma di una soluzione di concentrazione nota (**soluzione standard o titolante**) mediante una buretta. Essendo nota la concentrazione di titolante e la reazione con l'analita è possibile calcolare la concentrazione di quest'ultimo.

REQUISITI PER UNA TITOLAZIONE

1. La reazione deve essere rapida
2. Assenza di reazioni collaterali (rimozione di interferenti)
3. Marcata variazione di qualche proprietà al completamento della reazione
4. Il punto di equivalenza (punto a cui si è aggiunta una quantità stechiometrica o equivalente di titolante) ed il punto finale (che individua la variazione di una proprietà chimico-fisica) di una titolazione devono coincidere
5. La reazione deve essere quantitativa (equilibrio molto spostato verso destra)

**STRUMENTAZIONE
PER UNA
TITOLAZIONE**



Le soluzioni standard si preparano pesando accuratamente uno **standard primario** che deve essere:

- puro al 100% (fino allo 0.02% di impurezze sono tollerate)
- stabile alle temperature di essiccamento.
- facilmente disponibile
- avere un alto peso formula
- deve possedere le proprietà richieste per una titolazione

Calcoli

$$\text{moli} = \text{g} / \text{PM} \quad \text{millimoli} = \text{mg} / \text{PM}$$

$$\text{Molarità (M)} = \text{moli/L} \text{ o } \text{millimoli/mL}$$

SCHEMA REAZIONE: **aA + tT → P**

N. MOLIANALITA $\text{mmol}_A = \text{mmol}_T \times a / t$

$$\text{mmol}_A = M_T \times \text{mL}_T (\times a / t)$$

MASSA ANALITA $\text{mg}_A = \text{mmol}_A \times \text{PM}_A$

$$\text{mg}_A = M_T \times \text{mL}_T \times a / t \times \text{PM}_A$$

Percentuale di analita (A) in un campione:

$$\%A = \frac{M_T \times mL_T \times a / t \times P.F._A \times 100\%}{mg_{\text{campione}}}$$

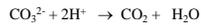
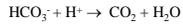
Percentuale di analita (A) in un campione:

$$\%A = \frac{M_T \times mL_T \times a / t \times P.F._A \times 100\%}{mg_{\text{campione}}}$$

ESERCIZIO

Un campione di 0.4671 g contenente bicarbonato di sodio è stato sciolto e titolato con 40.72 mL di una soluzione di HCl, preventivamente standardizzato titolando 0.1876 g di carbonato di sodio (volume di HCl richiesto 37.86 mL). Calcolare la percentuale di bicarbonato di sodio nel campione.

Reazioni:



$$mmol_A = M_T \times mL_T \times a / t \quad \text{quindi,} \quad M_{HCl} = mmol_{NaCO_3} \times (t/a) / mL_{HCl} = \\ = (187.6 / 105.99) \times 2 / 37.86 = 0.09350 \text{ M}$$

$$\%HCO_3^- \text{ nel campione} = 0.0935 \times 40.72 \times 1 \times 84.01 \times 100\% / 467.1 = 68.48\%$$

DILUIZIONI

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

DILUIZIONI

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

ESERCIZIO

Devo preparare 200 mL di una soluzione 15 mM di acido acetico a partire da una soluzione 0.1 M

Che volume devo prendere?

$$100 (C_1) \times x (V_1) = 15 \times 200$$

$$x = 30 \text{ mL di acido acetico } 0.1 \text{ M}$$

NORMALITA' E PESO EQUIVALENTE

Spesso per reazioni che non hanno una stechiometria 1:1 si usa la normalità (N) al posto della molarità

$$N = \text{equivalenti/L} = \text{meq./mL}$$

Il numero di equivalenti dipende dal numero di unità reagenti fornite da ciascuna molecola.

HCl fornisce un H⁺ nelle reazioni acido-base

H₂SO₄ fornisce invece 2 H⁺

quindi il peso equivalente di HCl (quantità di HCl in grado di fornire una mole dell'unità reagente) = P.F. / 1 (N = M), il peso equivalente di H₂SO₄ = P.F./2 (N = 2 M)

Il vantaggio nei calcoli è che un equivalente di sostanza A reagisce sempre con un equivalente di sostanza B !

TITOLAZIONI ACIDO-BASE

La reazione coinvolta è di neutralizzazione

La curva di titolazione riporta il pH in funzione del volume di titolante aggiunto

Il titolante è sempre un acido o una base forte (completamente dissociato)

L'analita può essere un acido o una base sia forte che debole

ACIDO FORTE -BASE FORTE

titolazione di 100 mL di HCl 0.1 M con NaOH 0.1 M

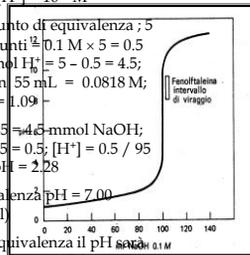
✓ pH iniziale = 1; $[H^+] = 10^{-1}$ M

✓ pH al 10% del punto di equivalenza; 5 mL di NaOH aggiunti $\frac{1}{10} \cdot 0.1 \text{ M} \times 5 = 0.5$ mmol di OH⁻; mmol H⁺ = 5 - 0.5 = 4.5; $[H^+] = 4.5 \text{ mmol} / 55 \text{ mL} = 0.0818 \text{ M}$; pH = - log 0.0818 = 1.09

✓ pH al 90; $0.1 \times 45 = 4.5$ mmol NaOH; mmol HCl = 5 - 4.5 = 0.5; $[H^+] = 0.5 / 95 \text{ mL} = 0.00526 \text{ M}$; pH = 2.28

Al punto di equivalenza pH = 7.00 (soluzione di NaCl)

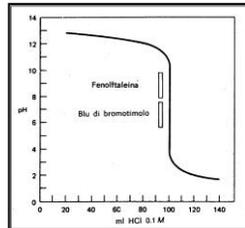
Oltre il punto di equivalenza il pH sale dovuto solo alla presenza di OH⁻ in eccesso.



TITOLAZIONE DI UNA BASE FORTE CON UN ACIDO FORTE

La curva è speculare rispetto alla precedente e si tratta in modo analogo.

La grandezza del salto di pH dipende sia dalla concentrazione dell'analita che da quella del titolante!



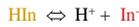
Il salto di pH può essere valutato tramite un *elettrodo a pH*, procedura più lenta e costosa ma più accurata perché non soggetta a errori individuali, o con *indicatori acido-base*, acidi o basi deboli che presentano colori molto diversi per la forma dissociata e quella indissociata

INDICATORI



$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

INDICATORI



$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Generalmente l'operatore è in grado di apprezzare una differenza netta di colore solo nell'intervallo 10:1 - 1:10 del rapporto $[In^-] / [HIn]$ l'intervallo di viraggio di un indicatore è quindi circa 2 unità di pH.

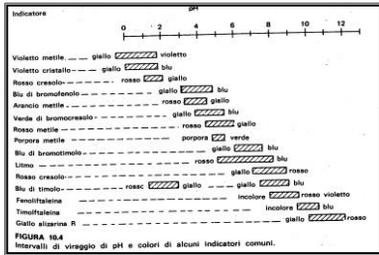
$$\text{Intervallo di } pH = pK_a \pm 1$$

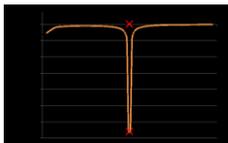
Il pK_a dell'indicatore deve essere vicino al pH del punto di equivalenza!

Se l'indicatore è una base debole il punto di equivalenza deve essere vicino al pK_b , che corrisponde ad un $pH = 14 - pK_b$

L'intervallo può variare leggermente a seconda dell'indicatore, dipendentemente dai colori (p.es. è più facile rilevare la variazione con la fenolftaleina rispetto al rosso cresolo).

E' necessario utilizzare una quantità minima di indicatore per evitare l'effetto tampono!





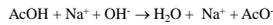
Metodo della derivata prima

Metodo della derivata seconda

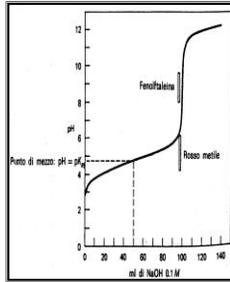
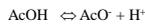


ACIDO DEBOLE -BASE FORTE

Titolazione di 50 mL acido acetico 0.1 M con NaOH 0.1 M



- ✓ All'inizio il pH dipende solo dall'analita
- ✓ Dopo l'aggiunta di una quantità di titolante si instaura un sistema tampone ed pH aumenta in modo poco marcato all'aggiunta di NaOH
- ✓ Al punto di mezzo della titolazione $\text{pH} = \text{pK}_a$
- ✓ Al punto di equivalenza il pH è alcalino (soluzione di acetato di sodio)
- ✓ Oltre il punto di equivalenza l'equilibrio è simile ad una titolazione acido forte-base forte

pH iniziale.

$$(x) / (0.1-x) = 1.75 \times 10^{-5} \quad [\text{H}^+] = x = 1.32 \times 10^{-3}; \text{pH} = 2.88$$

pH dopo 10 mL di NaOH. 1 mmol di OH^- aggiunta, mmol $\text{HOAc} = 5-1 = 4$ mmol in 60 mL;

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}]$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log 1.0 / 4.0 = 4.16$$

pH dopo 25 mL di NaOH.

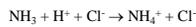
$$\text{pH} = 4.76 + \log 2.5 / 2.5 = 4.76$$

pH dopo 50 mL di NaOH.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(K_b/K_a) [\text{OAc}^-]} = 5.35 \times 10^{-6} \text{ M}; \text{pOH} = 5.27; \quad \text{pH} = 8.73$$

TITOLAZIONE BASE DEBOLE - ACIDO FORTE

Titolazione di ammoniaca 0.1 M con HCl 0.1 M

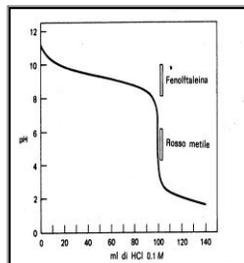


pH all'inizio. Alcalino e dipendente dalla concentrazione di ammoniaca.

pH al punto di mezzo. $\text{pH} = 14 - \text{pK}_b$

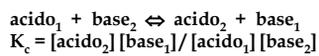
pH al punto di equivalenza. Acido (soluzione di cloruro di ammonio)

Oltre il punto di equivalenza il pH è funzione dell'acido forte aggiunto

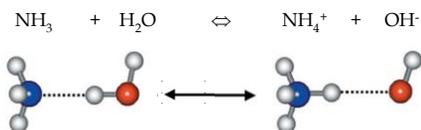


RECAP EQUILIBRI ACIDO-BASE

La reazione generale acido base può essere scritta:

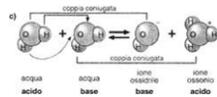


Una soluzione contenente acido, (p.es. acido acetico) sarà acida, mentre una contenente la base coniugata (ione acetato) sarà basica.



Autoionizzazione

H_2O può ricevere o donare un protone (*anfiprotica*) alla reazione



corrisponde l'equilibrio di autoionizzazione

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ pura può essere considerata costante nella reazione (55.6 mol/L) e quindi:

$$K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

per ogni aggiunta di acido o base in soluzione acquosa la K_w deve essere sempre soddisfatta

Le dimostrazioni ed equazioni delle reazioni acido-base possono essere notevolmente semplificate utilizzando i termini logaritmici p.es.

$$-\log K_w = \text{p}K_w = -\log(1 \times 10^{-14}) = 14$$

Costanti di ionizzazione

l'equilibrio di Bronsted per un acido in soluzione acquosa è



possiamo definire una *costante di ionizzazione acida* in questo modo:

$$K_a = K_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

p.es. per l'acido acetico

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

un acido con un equilibrio di ionizzazione meno favorevole dell'acido acetico presenta una K_a più piccola e, quindi, una $\text{p}K_a$ più grande (acido più debole)

analogamente si può definire una *costante di ionizzazione basica*



anche in questo caso la base con K_b più grande ($\text{p}K_b$ più piccolo) è un accettore di protoni più forte

Un ACIDO, dopo aver ceduto il protone, diventa **base coniugata**
 Una BASE, dopo aver ricevuto il protone, diventa **acido coniugato**

esempi di coppie coniugate

ACIDI	BASI
HCl/Cl ⁻	OH ⁻ /H ₂ O
H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	CN ⁻ /HCN
HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻
HNO ₃ /NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ /H ₂ CO ₃
H ₂ O/OH ⁻	H ₂ O/H ₃ O ⁺
	NH ₃ /NH ₄ ⁺



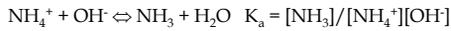
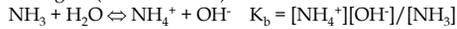
si riconoscono due coppie coniugate

{ competizione tra due basi per acquistare il protone (H₂O)
 confronto tra due acidi per cedere il protone (HCl)

La posizione dell'equilibrio è determinata dalla forza relativa delle due coppie coniugate

↑ forza dell'ACIDO	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	forza della BASE ↓
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HJ	J ⁻	
	HBr	Br ⁻	
	HCl	Cl ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	
	Cl ₃ C-COOH	Cl ₃ C-COO ⁻	
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HNO ₂	NO ₂ ⁻	
	HF	F ⁻	
	H-COOH	H-COO ⁻	
	CH ₂ F-COOH	CH ₂ F-COO ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
HCN	CN ⁻		
HS ⁻	S ²⁻		
H ₂ O	OH ⁻		
NH ₃	NH ₂ ⁻		

equilibri di una base (ammoniaca) ed del suo acido coniugato (ione ammonio)



$$K_a \times K_b = \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \right) \times \left(\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right)$$

$$= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

tanto più una base è forte tanto più è debole il suo acido coniugato, il pK_b dell'ammoniaca è 4.75 quindi il pK_a dello ione ammonio è dato da

$$K_a \times K_b = K_w \quad pK_a + pK_b = pK_w$$

$$pK_a = 14 - 4.75 = 9.25$$

DEFINIZIONE DI pH

la concentrazione idrogenionica viene espressa sempre in termini di pH definito come

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

introdotto da Soerensen nel 1909 per il controllo di qualità nella produzione della birra è di fondamentale importanza in chimica, biochimica, chimica, geologia, chimica industriale, agricoltura, etc.

p.es. il pH del succo d'arancia fresco è 3.5 quindi $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3.5} = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$, il pH del succo di limone è invece 2.8 ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$) per questo il sapore è più aspro!

il pH dell'acqua pura a 25 °C è 7 ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$) ed preso come punto di demarcazione tra gli acidi ($\text{pH} < 7$) e le basi ($\text{pH} > 7$)

K_w a 37°C = 2.5×10^{-14} , $pK_w = 13.60$, il pH di una soluzione neutra è $13.60/2 = 6.80$!

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

il pH di una soluzione di acido forte o di base forte si calcola considerando la dissociazione completa

$$\text{HCl } 0.2 \text{ M}; \text{ pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2 \times 10^{-1} = 0.7$$

$$\text{Ba(OH)}_2 \text{ } 0.01 \text{ M}; \text{ pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2 \times 10^{-2} = 1.7$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 1.7 = 12.3$$

per conoscere il pH di un acido (o di una base) debole bisogna tenere conto di quanto è dissociato

CH_3COOH 0.1 M;

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

perché la quantità (x) è molto piccola

$$K_a = (x)^2 / 0.1 \text{ e } (x) = \sqrt{(0.1 \times K_a)} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.3 \times 10^{-3} = 2.9$$

nel caso di acidi poliprotici (con più protoni) il primo equilibrio di ionizzazione ha una K_a più elevata degli equilibri successivi

es. H_3PO_4 $\text{pK}_{a1} = 2.12$; $\text{pK}_{a2} = 7.21$; $\text{pK}_{a3} = 12.67$

H_2SO_4 $\text{pK}_{a1} = \text{forte}$; $\text{pK}_{a2} = 1.92$

pH di soluzioni di Sali

dipendentemente dalla loro solubilità i sali in acqua si dissociano fornendo ioni carichi positivamente e negativamente, se questi hanno caratteristiche di acidi o basi variano il pH della soluzione

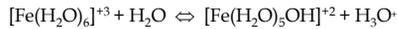
✓se aggiungo NaCl in acqua il pH della soluzione è neutro perché Cl⁻ è una base molto debole (base coniugata dell'acido forte HCl) e Na⁺ è uno ione a *carattere neutro*

✓se aggiungo NH₄Cl la soluzione è acida perché lo ione ammonio è un acido debole

✓se aggiungo CH₃COONa la soluzione è basica perché lo ione acetato è una base forte

✓se aggiungo CH₃COONH₄ la soluzione è basica

✓se aggiungo FeCl₃ la soluzione è acida perché Fe³⁺ è uno ione a *carattere acido* e si instaura l'equilibrio (pK_a = 2.2)



EFFETTO TAMPONE

durante la **titolazione** di un acido o di una base debole è possibile notare come a valori pH vicini al pK_a (o pK_b) una aggiunta di titolante provoca solo una variazione di pH molto meno marcata

ciò può essere spiegato se consideriamo che quando abbiamo il 50% dell'acido e della base coniugata l'aggiunta di acido o di base alla soluzione viene **tamponata** dalla trasformazione di una delle specie nell'altra come previsto dalla equazione di Henderson-Hasselbach

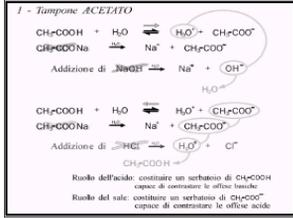
$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{acido}] / [\text{base}]$$

la zona tampone è efficace nell'intervallo di ± 1 unità di pH dal valore di pK_a

una soluzione di acido acetico ha maggiore potere tamponante nell'intervallo di pH 3.8-5.8 (pK_a = 4.76) cioè quando il rapporto [acido] / [base] è tra 10:1 e 1:10

per *capacità* di un tampone si intende la quantità di acido o di base che può essere aggiunta senza che il tampone perda la sua proprietà di opporsi alle variazioni di pH la capacità dipende quindi dal pH della soluzione e dalla concentrazione delle specie tamponanti

Classificazione tradizionale dei sistemi tampone	
1 - Acido debole + suo sale	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
2 - Base debole + suo sale	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
3 - Due sali di acido poliprotico	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$



Calcoli di dissociazione per acidi poliprotici:

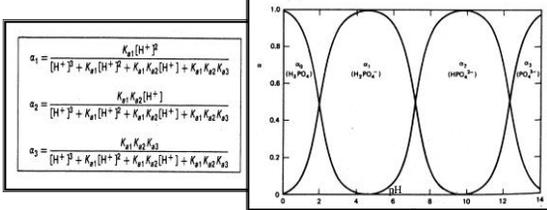
$$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad K_{a1} = 1.1 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \quad K_{a2} = 7.5 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \quad K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{tot}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$\alpha_1 \text{ (frazione molare)} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{tot}}$$



FORZA IONICA

La forza ionica è una grandezza che serve ad esprimere l'intensità del campo elettrico di una soluzione elettrolitica.

Infatti, a causa delle forze di attrazione o di repulsione tra gli ioni presenti le soluzioni non si comportano in modo ideale.

Tali forze impediscono a un numero più o meno elevato di ioni di essere indipendenti l'uno dall'altro.

Pertanto non tutti gli ioni derivanti dalla dissociazione del soluto possono partecipare ad un dato equilibrio.

ATTIVITA'

L'attività rappresenta quindi l'effettiva concentrazione di un soluto in soluzione, cioè l'effettivo numero di particelle che prendono parte attiva a un dato fenomeno.

Fra la concentrazione molare C di un soluto e la sua attività a esiste la relazione:

$$a = \gamma \cdot C$$

dove γ è il coefficiente di attività del soluto i cui valori sono compresi tra 0 e 1.

L'effetto sale (forza ionica)

Gli equilibri che coinvolgono composti ionici sono influenzati dalla presenza di elettroliti in soluzione indipendentemente dalla loro natura chimica e precisamente dalla *forza ionica* della soluzione μ

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

C_i e Z_i sono la concentrazione e la carica dei singoli ioni presenti in soluzione

L'effetto è dovuto alla interazione elettrostatica in soluzione tra gli ioni partecipanti all'equilibrio e gli altri ioni. La concentrazione *effettiva* degli ioni diminuisce all'aumentare della forza ionica

Coefficienti di attività

Equazione di Debye-Huckel (semplificata)

$$-\log \gamma_i = 0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$$

γ_i = coefficiente di attività

L'attività di uno ione in soluzione è $a_i = \gamma_i C_i$

γ_i varia da 0 a 1 per soluzioni diluite si può assumere ≈ 1

ATTIVITA' vs CONCENTRAZIONE

Tanto più una soluzione è concentrata, tanto più gli ioni in essa presenti sono soggetti ad interazioni reciproche ed hanno quindi minore libertà individuale.

In soluzioni molto diluite, in cui la forza ionica è minima e il coefficiente di attività è uguale a 1 quindi l'attività e la concentrazione molare sono identiche

