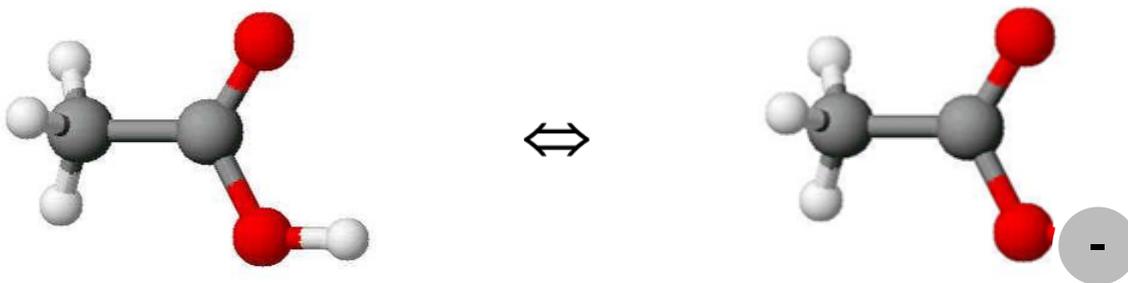
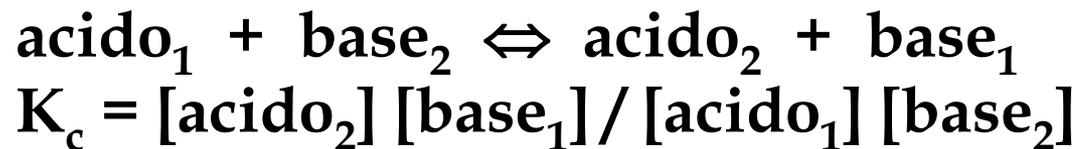
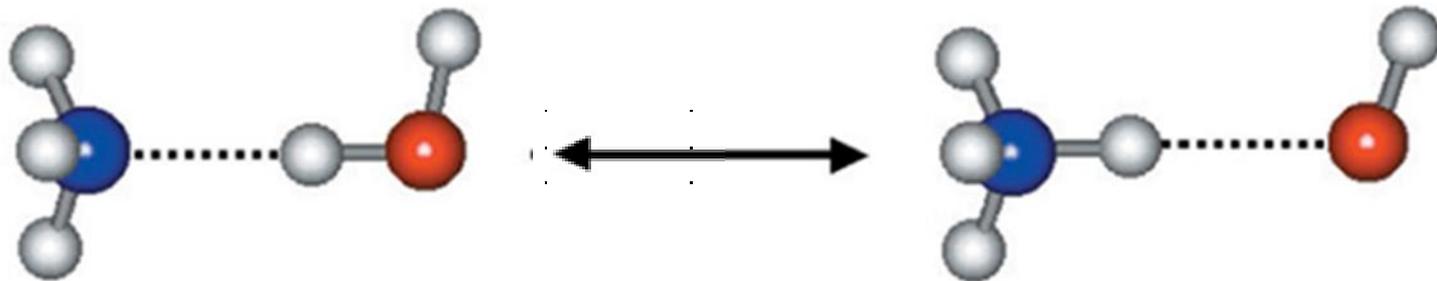
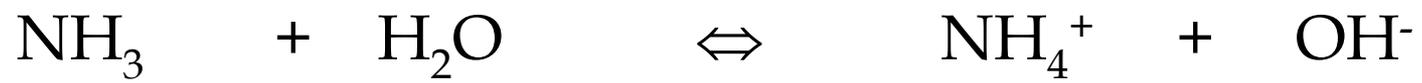


RECAP EQUILIBRI ACIDO-BASE

La reazione generale acido base può essere scritta:

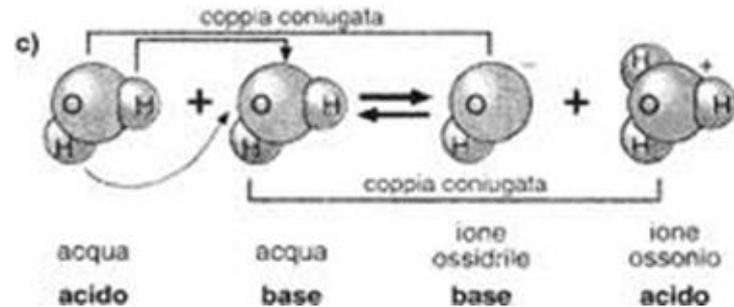


Una soluzione contenente acido_1 (p.es. acido acetico) sarà acida, mentre una contenente la base coniugata (ione acetato) sarà basica.



Autoionizzazione

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



corrisponde l'equilibrio di autoionizzazione

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

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

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

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.

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

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

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

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

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*



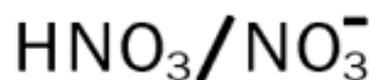
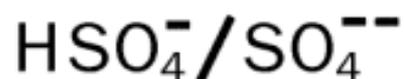
anche in questo caso la base con K_b più grande ($\text{p}K_b$ più piccolo) è un accettore di protoni più forte

Un ACIDO, dopo aver ceduto il protone, diventa base coniugata

Una BASE, dopo aver ricevuto il protone, diventa acido coniugato

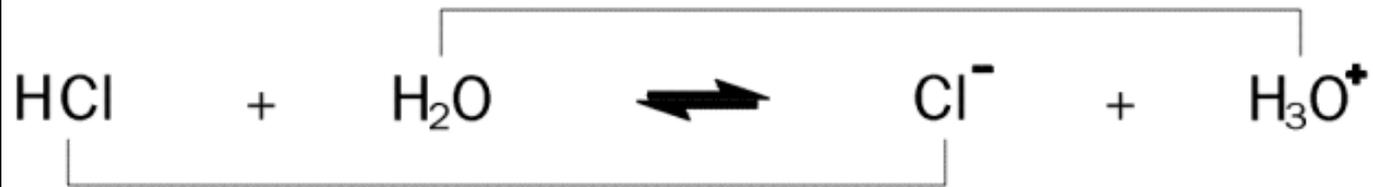
esempi di coppie coniugate

ACIDI



BASI



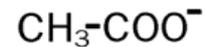
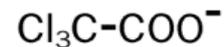
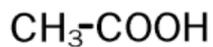
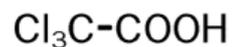


si riconoscono due coppie coniugate

{ **competizione tra due basi per acquistare il protone** (H_2O)
{ **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



forza della BASE



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, 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} , $\text{p}K_w = 13.60$, 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

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

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

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

per conoscere il pH di un acido (o di una base) debole
bisogna

tenere conto di quanto è dissociato

CH_3COOH 0.1 M;

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

perché la quantità (x) è molto piccola

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

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

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

p es. H_3PO_4 $pK_{a1} = 2.12$; $pK_{a2} = 7.21$; $pK_{a3} = 12.67$

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

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

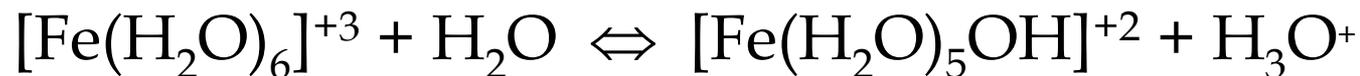
✓ se aggiungo NaCl in acqua il pH della soluzione è neutro perchè Cl^- è una base molto debole (base coniugata dell'acido forte HCl) e Na^+ è uno ione a *carattere neutro*

✓ se aggiungo NH_4Cl la soluzione è acida perché lo ione ammonio è un acido debole

✓ se aggiungo CH_3COONa la soluzione è basica perché lo ione acetato è una base

✓ se aggiungo $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ la soluzione è basica

✓ se aggiungo FeCl_3 la soluzione è acida perché Fe^{3+} è uno ione a *carattere acido* e si instaura l'equilibrio ($\text{pK}_a = 2.2$)



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

$$pH = pK_a - \log \frac{[acido]}{[base]}$$

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 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

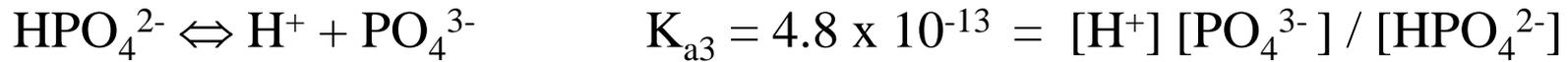
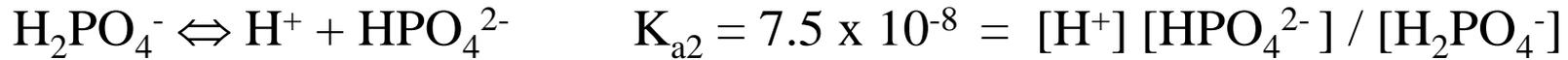
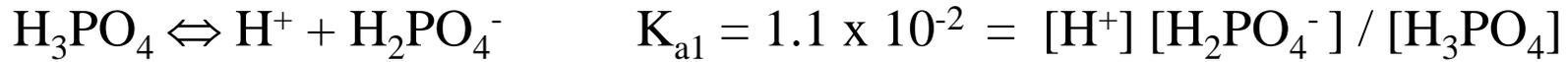
1 - Tampone ACETATO



Ruolo dell'acido: costituire un serbatoio di CH_3COOH capace di contrastare le offese basiche

Ruolo del sale: costituire un serbatoio di CH_3COO^- capace di contrastare le offese acide

Calcoli di dissociazione per acidi poliprotici:



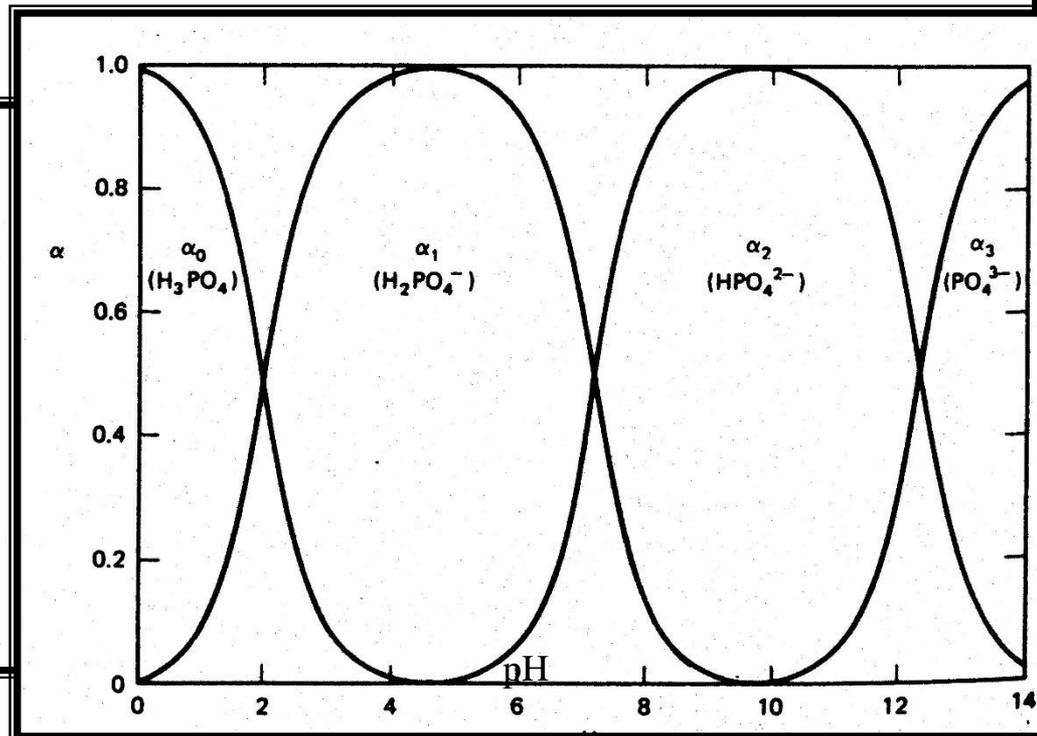
$$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{tot}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

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

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$



UNITE

ANALISI CONTROLLO QUALITA'

ANALISI VOLUMETRICA

Prof. Manuel Sergi

ANALISI VOLUMETRICA

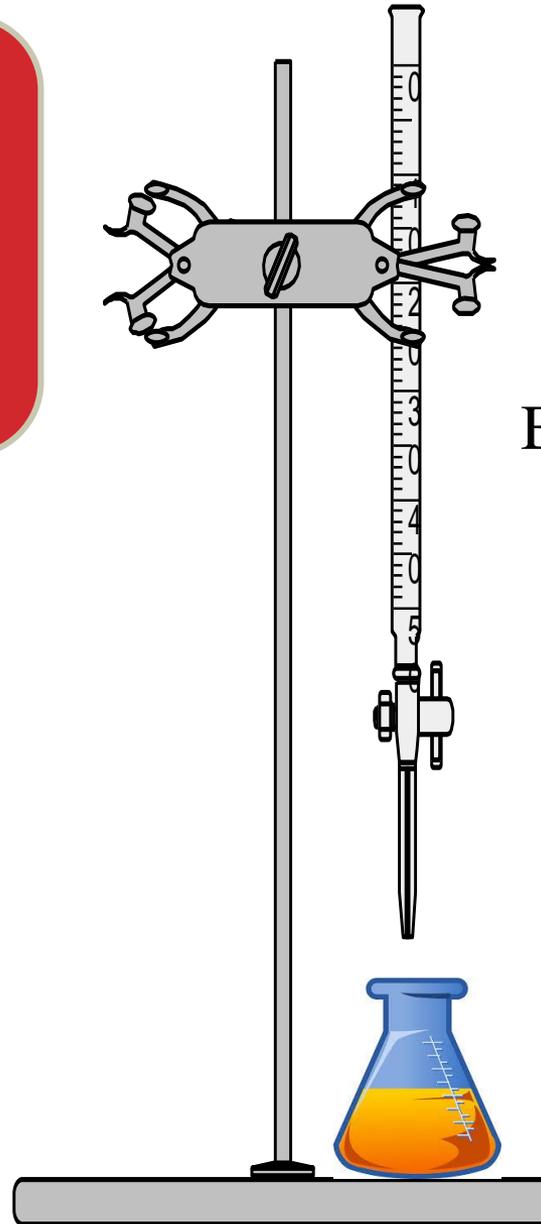
- ✓ ACIDO-BASE
- ✓ PRECIPITAZIONE
- ✓ COMPLESSOMETRICA
- ✓ OSSIDO-RIDUZIONE

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



Buretta (Titolante)

Beuta (campione)

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

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

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



N. MOLI ANALITA $\mathbf{mmol_A = mmol_T \times a / t}$

$$\mathbf{mmol_A = M_T \times mL_T \quad (\times a / t)}$$

MASSA ANALITA $\mathbf{mg_A = mmol_A \times PM_A}$

$$\mathbf{mg_A = M_T \times mL_T \times a / t \times PM_A}$$

Percentuale di analita (A) in un campione:

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

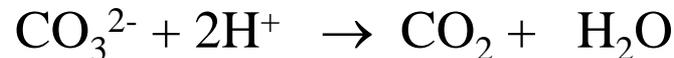
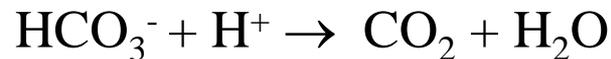
Percentuale di analita (A) in un campione:

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

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:



$$\begin{aligned} \text{mmol}_A &= M_T \times mL_T \times a / t \quad \text{quindi,} \quad M_{\text{HCl}} = \text{mmol}_{\text{NaCO}_3} \times (t/a) / mL_{\text{HCl}} = \\ &= (187.6 / 105.99) \times 2 / 37.86 = 0.09350 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\% \text{HCO}_3^- \text{ nel campione} = 0.0935 \times 40.72 \times 1 \times 84.01 \times 100\% / 467.1 = 68.48\%$$

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

H_2SO_4 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 H_2SO_4 = 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

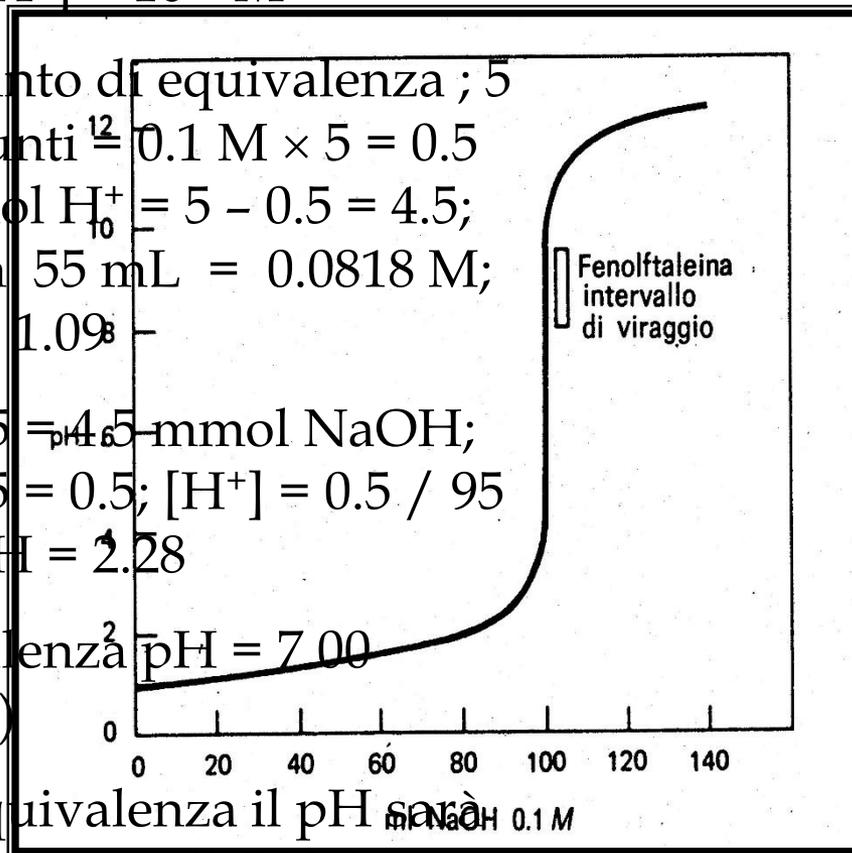
✓ pH iniziale = 1; $[H^+] = 10^{-1} \text{ M}$

✓ pH al 10% del punto di equivalenza ; 5 mL di NaOH aggiunti $\frac{12}{10} 0.1 \text{ M} \times 5 = 0.5$ mmol di OH^- ; mmol H^+ = $5 - 0.5 = 4.5$; $[H^+] = 4.5 \text{ mmol in } 55 \text{ mL} = 0.0818 \text{ M}$; $pH = -\log 0.0818 = 1.09$

✓ 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)

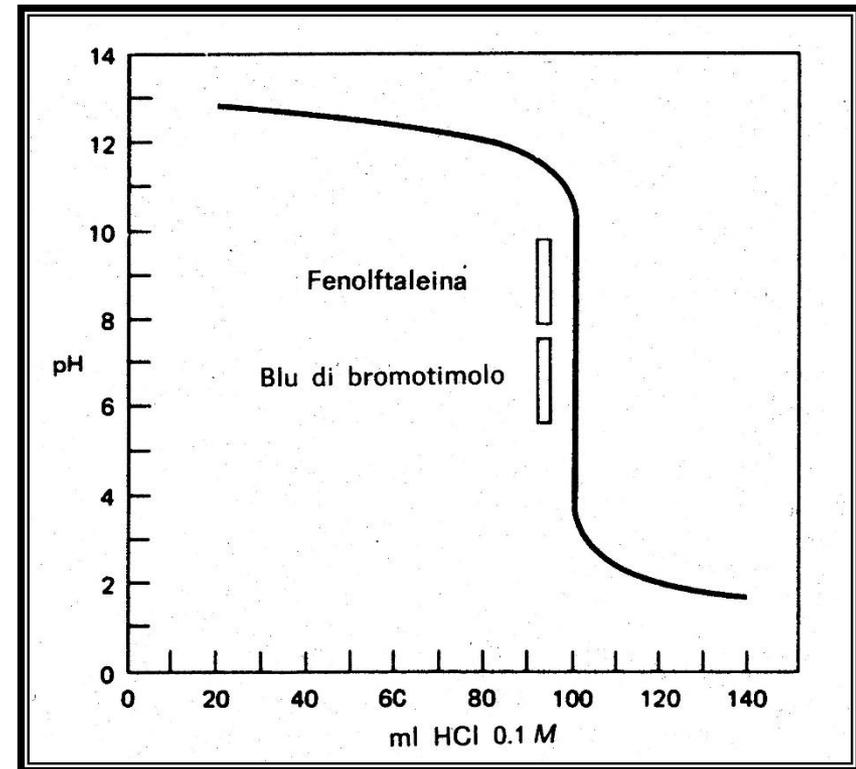
Oltre il punto di equivalenza il pH sarà dovuto solo alla presenza di OH^- in eccesso.



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



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

INDICATORI



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

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

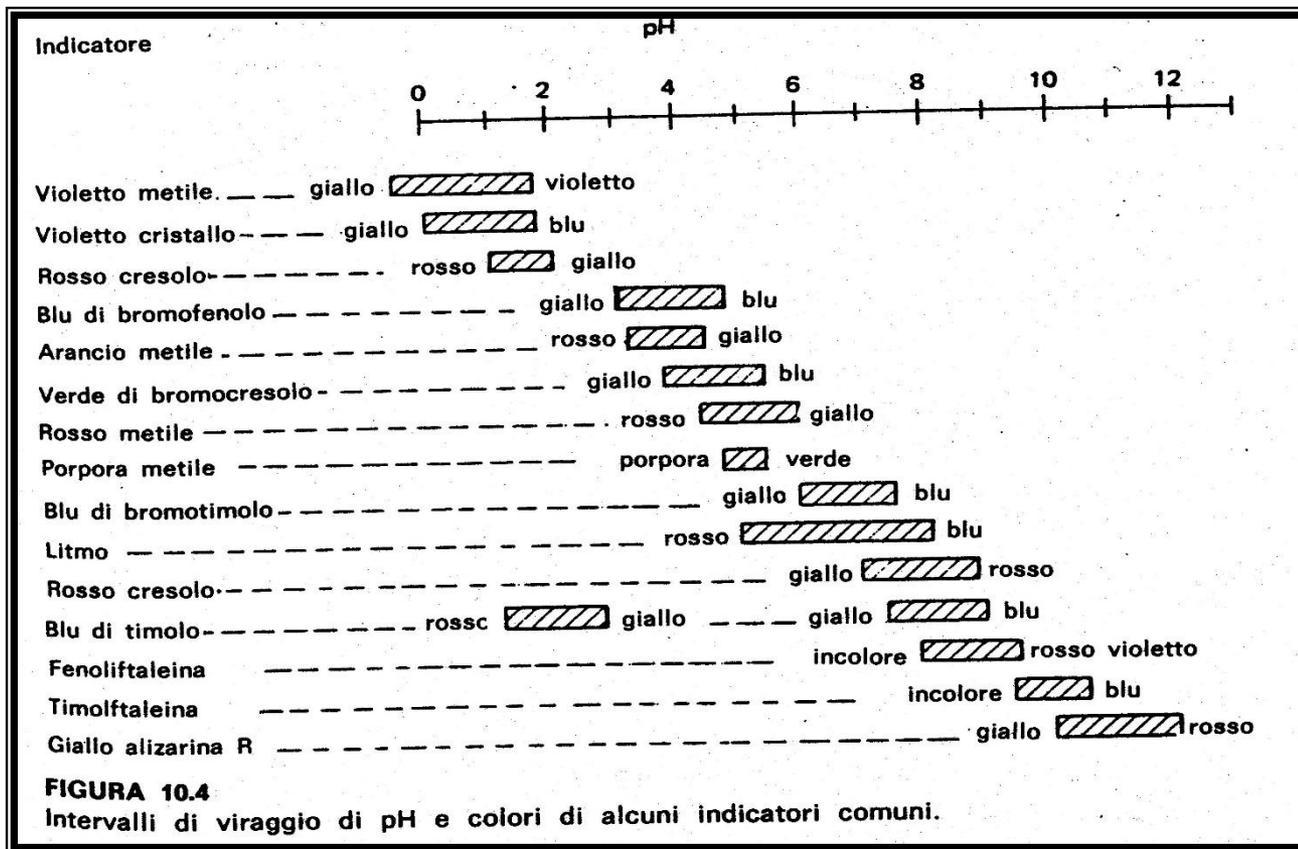
$$\text{Intervallo di pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

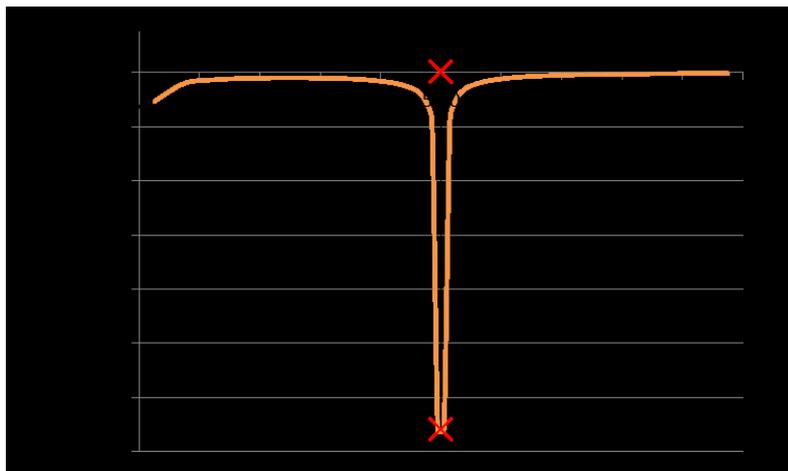
Il pK_a dell'indicatore deve essere vicino al pH del punto di equivalenza!

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

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).

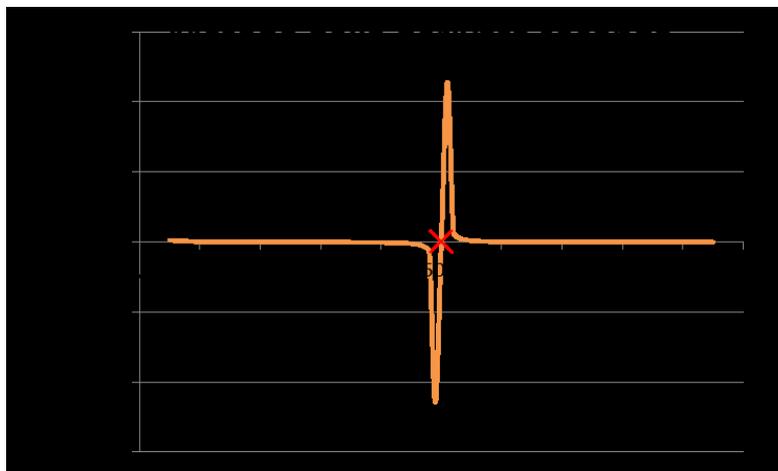
E' necessario utilizzare una quantità minima di indicatore per evitare l'*effetto tampone!*





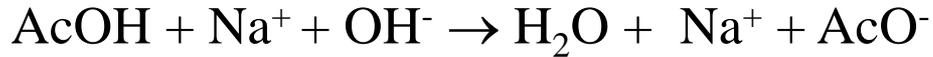
Metodo della derivata
prima

Metodo della derivata
seconda

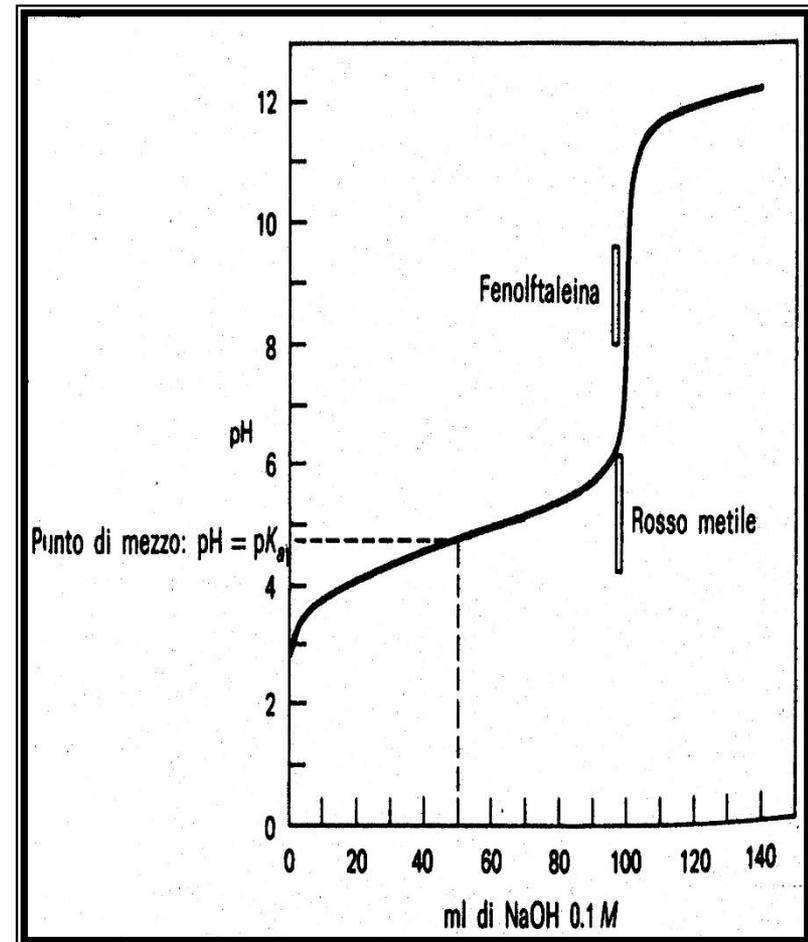


ACIDO DEBOLE –BASE FORTE

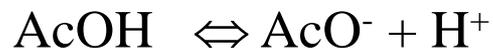
Titolazione di 50 mL acido acetico 0.1 M con NaOH 0.1 M



- ✓ 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.



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

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

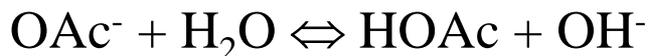
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}]$$

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

pH dopo 25 mL di NaOH.

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

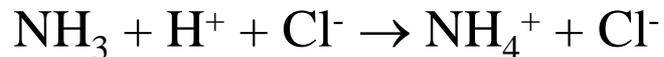
pH dopo 50 mL di NaOH.



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

TITOLAZIONE BASE DEBOLE - ACIDO FORTE

Titolazione di ammoniaca 0.1 M con HCl 0.1 M

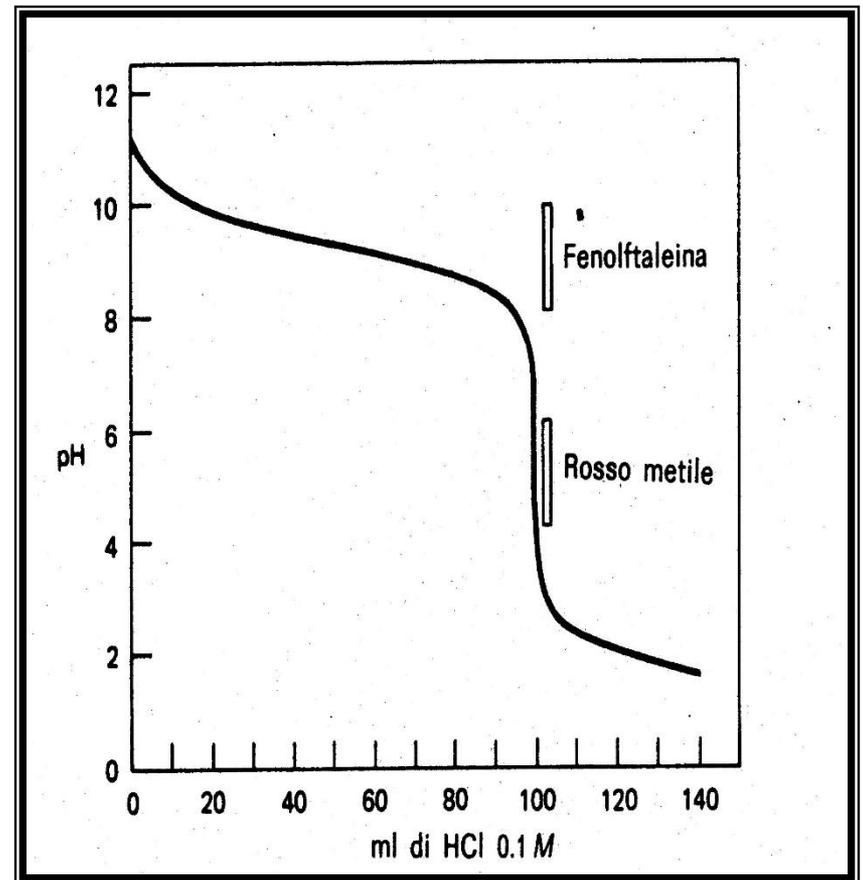


pH all'inizio. Alcalino e dipendente dalla concentrazione di ammoniaca.

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

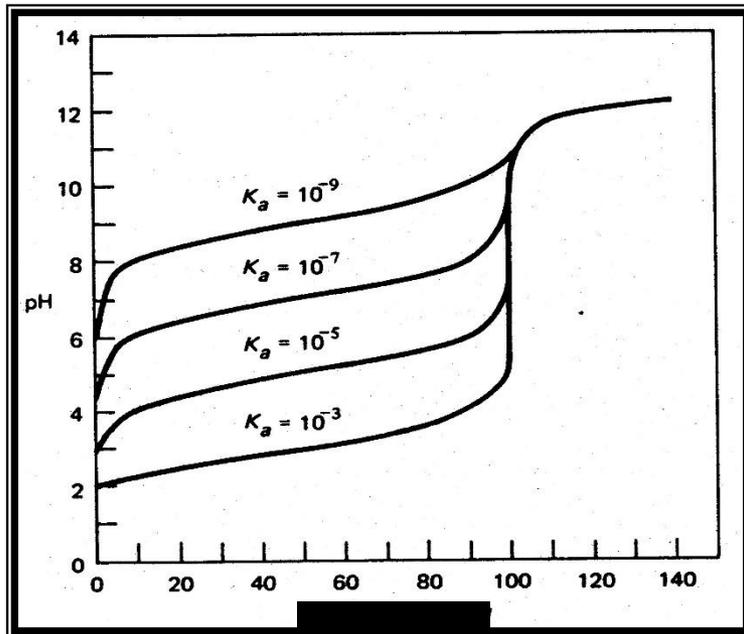
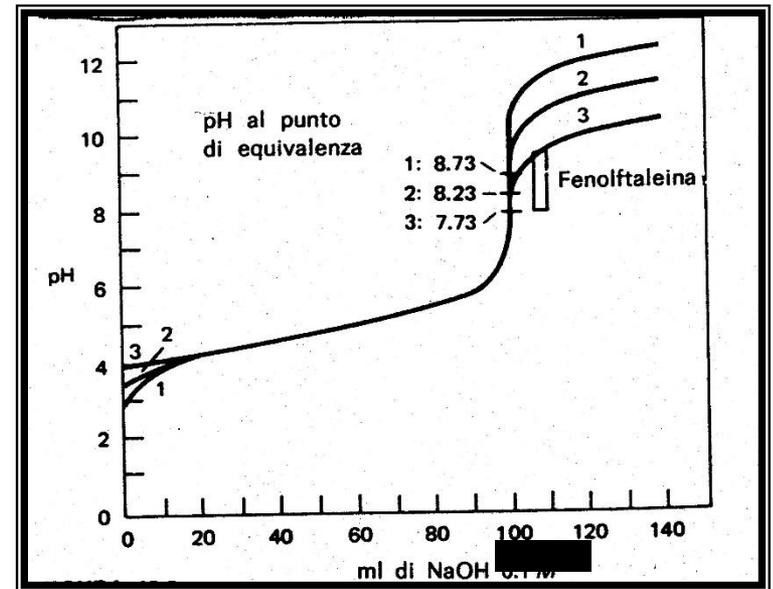
pH al punto di equivalenza. Acido (soluzione di cloruro di ammonio)

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



Effetto della concentrazione.

Curve di titolazione di acido acetico-NaOH a diverse diluizioni (0.1; 0.01 e 0.001 M). Il pH del punto di equivalenza ed il salto di pH diminuiscono

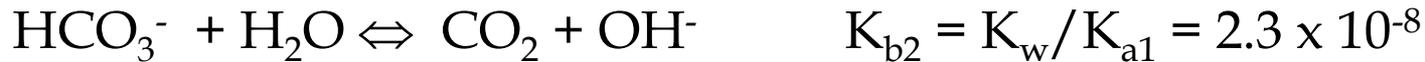


Effetto della costante di ionizzazione

Il salto di pH diminuisce al diminuire di K_a . Acidi deboli con $K_a \approx 10^{-6}$ possono essere titolati con indicatori solo a concentrazioni di ≈ 0.1 M.

Condizioni di titolabilità di un acido debole
 $[acido] \times K_a = 10^{-7}$

TITOLAZIONE DEL CARBONATO DI SODIO

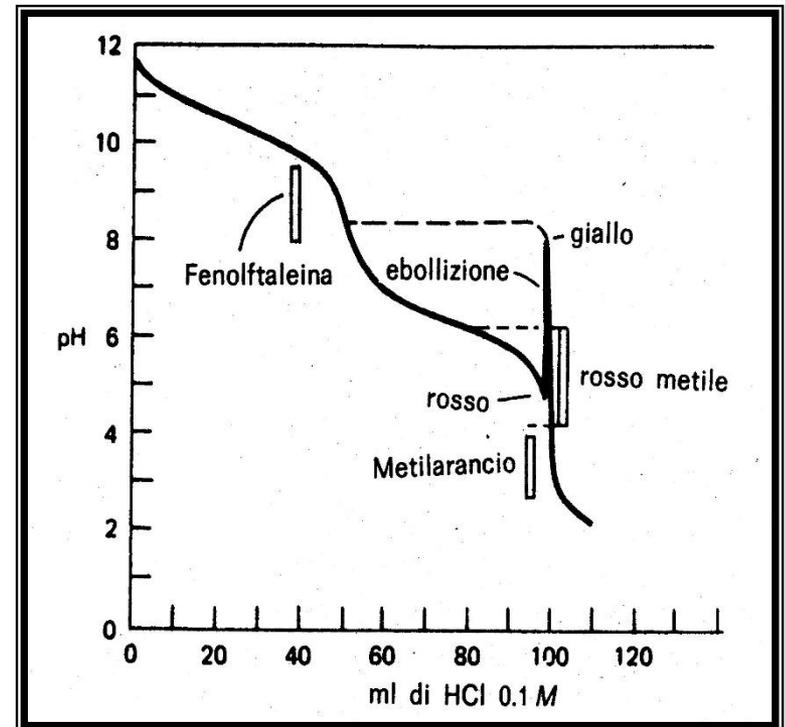


I valori di K_{a1} e K_{a2} devono differire di almeno 10^4 per poter differenziare bene i due punti di equivalenza.

Si instaurano 2 regioni tampone. La fenolftaleina viene utilizzata solo per individuare approssimativamente il punto finale valutato con metilarancio o rosso metile.

Una soluzione contenente solo HCO_3^- ha sempre $\text{pH} = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} = 8.3$

E' possibile rendere più netto il punto finale (curva tratteggiata) eliminando per ebollizione la CO_2 .



TITOLAZIONE DI MISCELE DI ACIDI O BASI

Perché si possano titolare separatamente si devono sempre verificare le condizioni di titolazione.

- ✓ Miscela di acidi e basi forti danno punti di equivalenza allo stesso pH.
- ✓ Acidi e basi deboli sono separate per differenze di 10^4 tra le costanti.
- ✓ Per una miscela di acido (o base) debole + acido (o base) forte la K_a (K_b) deve essere 10^{-5} o minore.

50 mL di HCl 0.1 M
+ HOAc 0.2 M

