

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO

**Intensificazione sostenibile delle produzioni
ortofrutticole di qualità - 1° anno**

**Elementi di chimica analitica del
suolo e dei fitofarmaci (4 CFU)**

Prof. Marcello Mascini

mmascini@unite.it

ANALISI VOLUMETRICA

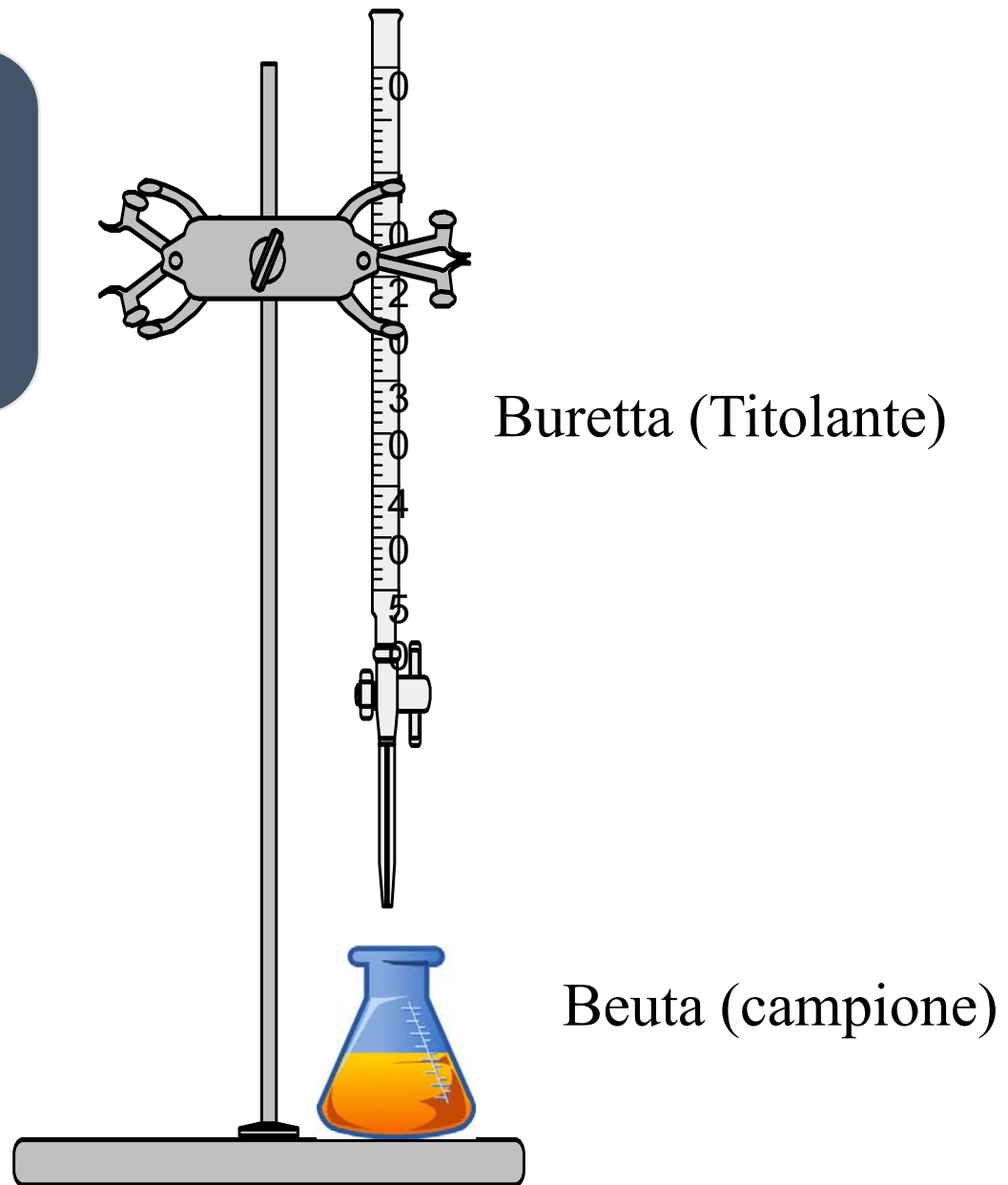
- ✓ ACIDO-BASE
- ✓ PRECIPITAZIONE
- ✓ COMPLESSOMETRICA
- ✓ OSSIDO-RIDUZIONE

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

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

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



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

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

Percentuale di analita (A) in un campione:

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

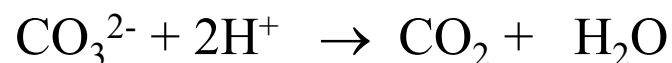
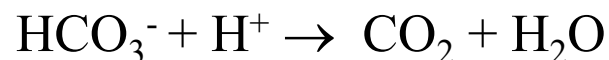
Percentuale di analita (A) in un campione:

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

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

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

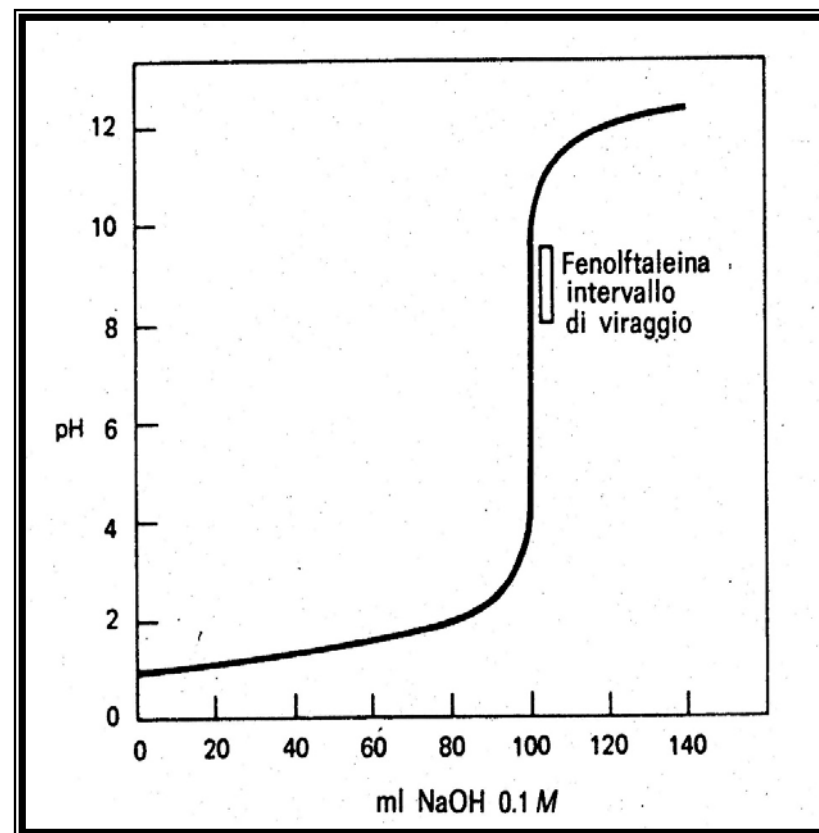
✓ pH iniziale = 1; $[H^+] = 10^{-1}$ M

✓ pH al 10% del punto di equivalenza ; 5 mL di NaOH aggiunti = $0.1 \text{ M} \times 5 = 0.5$ 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)

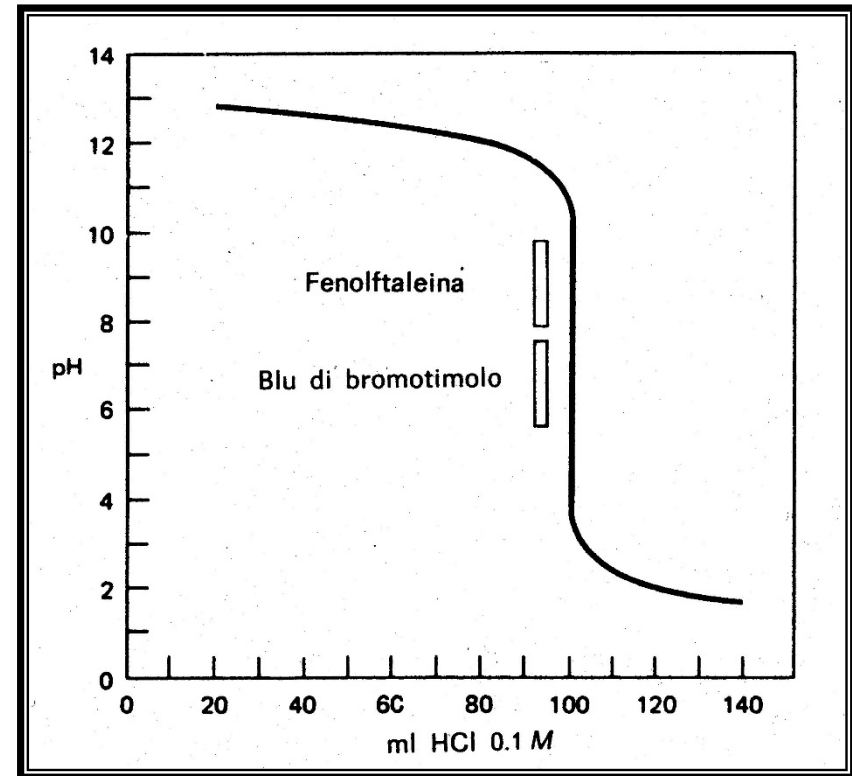
Oltre il punto di equivalenza il pH sarà dovuto solo alla presenza di OH^- in eccesso.



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



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

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.

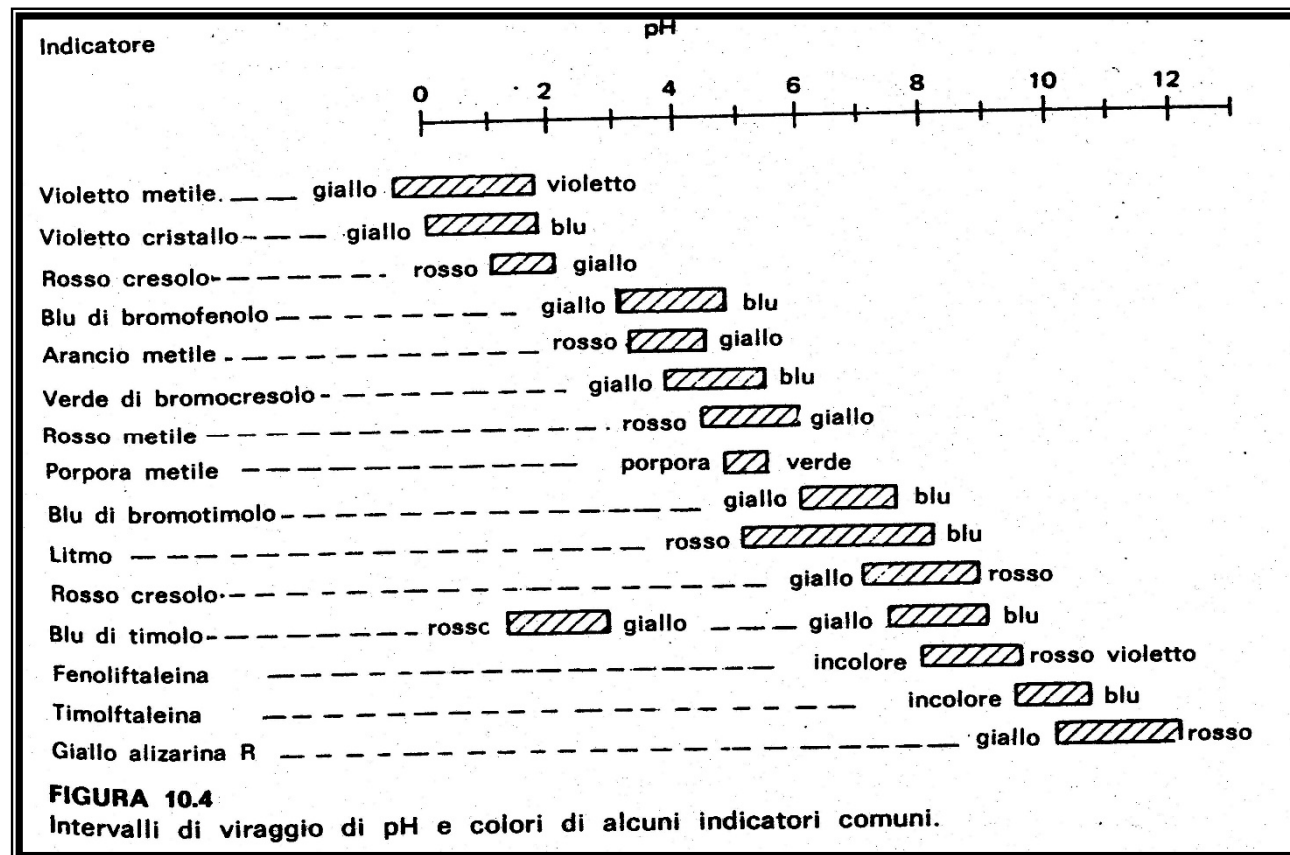
$$\text{Intervallo di pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

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 $\text{pH} = 14 - \text{pK}_b$

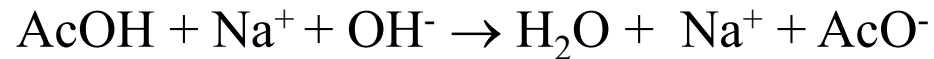
L'intervallo può variare leggermente a seconda dell'indicatore, dipendentemente dai colori (p.es. è più facile rilevare la variazione con la fenolftaleina rispetto al rosso cresolo).

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

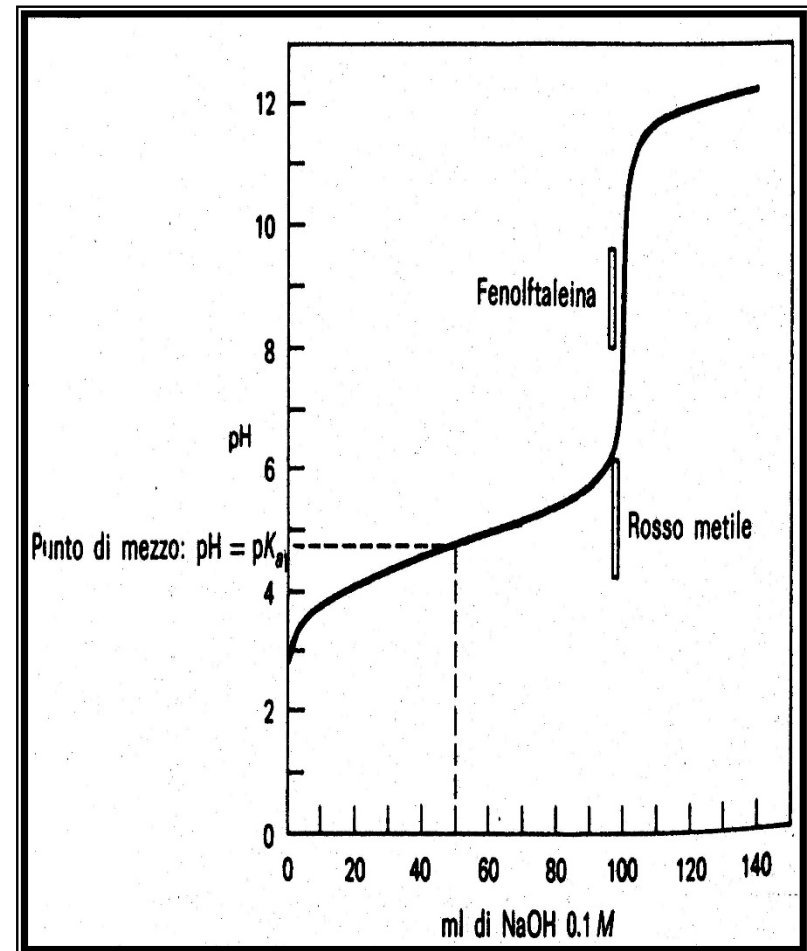


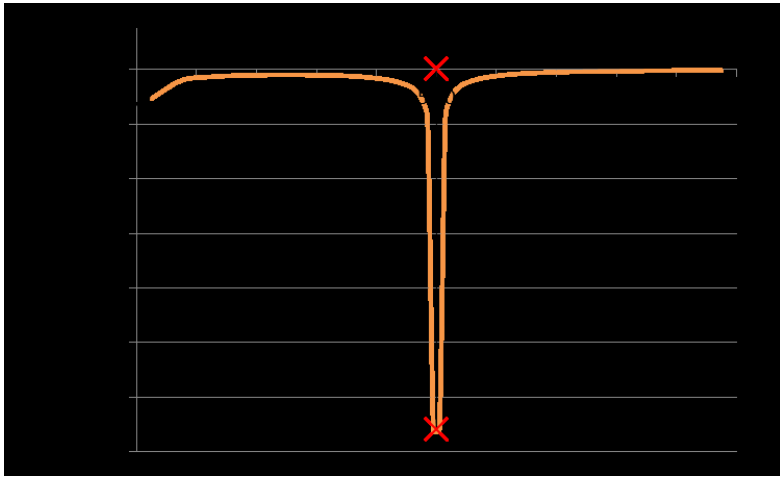
ACIDO DEBOLE –BASE FORTE

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



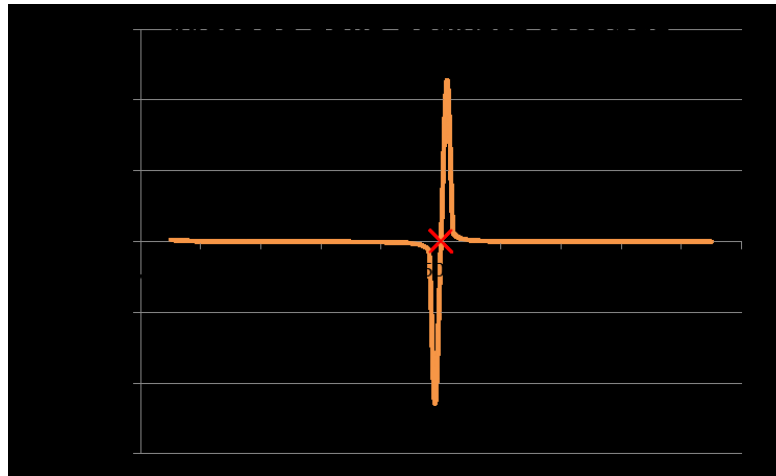
- ✓ All'inizio il pH dipende solo dall'analita
- ✓ Dopo l'aggiunta di una quantità di titolante si instaura un sistema tampone ed pH aumenta in modo poco marcato all'aggiunta di NaOH
- ✓ Al punto di mezzo della titolazione $\text{pH} = \text{pK}_a$
- ✓ Al punto di equivalenza il pH è alcalino (soluzione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



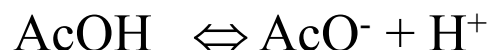


Metodo della derivata
prima

Metodo della derivata
seconda



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 HOAc = 5-1 = 4 mmol in 60 mL;

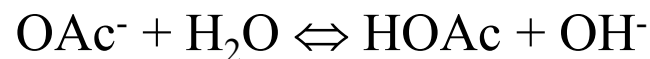
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}]$$

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

pH dopo 25 mL di NaOH.

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

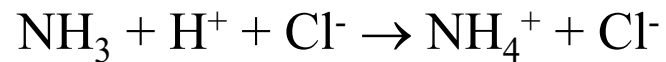
pH dopo 50 mL di NaOH.



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

TITOLAZIONE BASE DEBOLE - ACIDO FORTE

Titolazione di ammoniaca 0.1 M con HCl 0.1 M

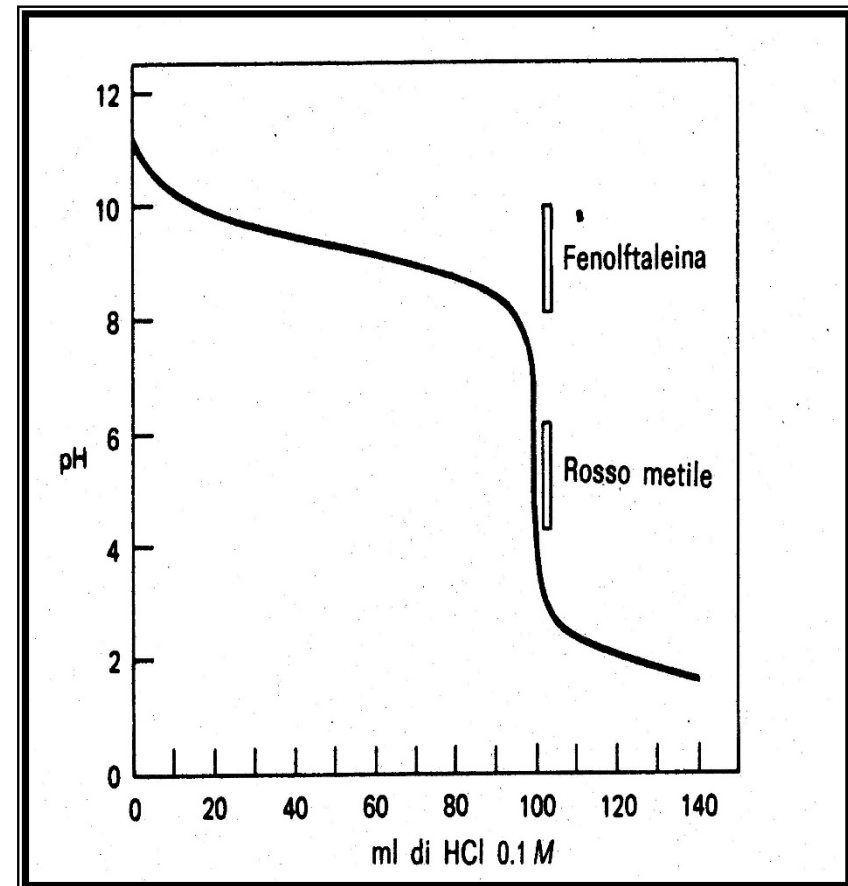


pH all'inizio. Alcalino e dipendente dalla concentrazione di ammoniaca.

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

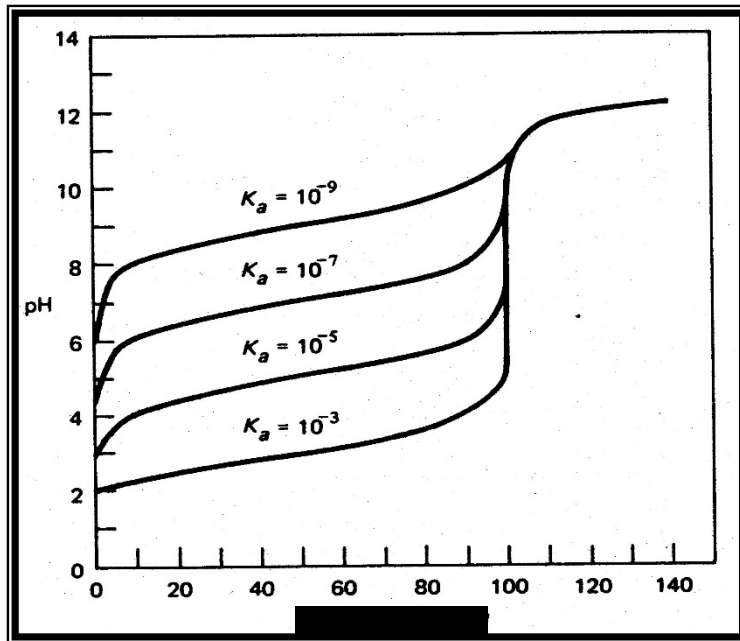
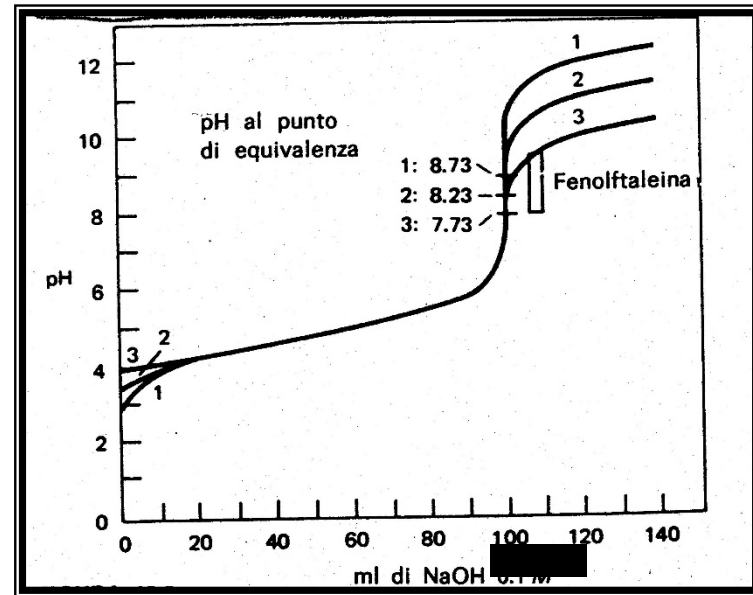
pH al punto di equivalenza. Acido (soluzione di cloruro di ammonio)

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

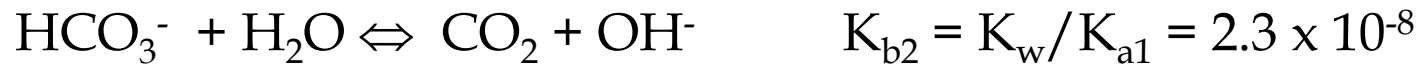


Effetto della costante di ionizzazione

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

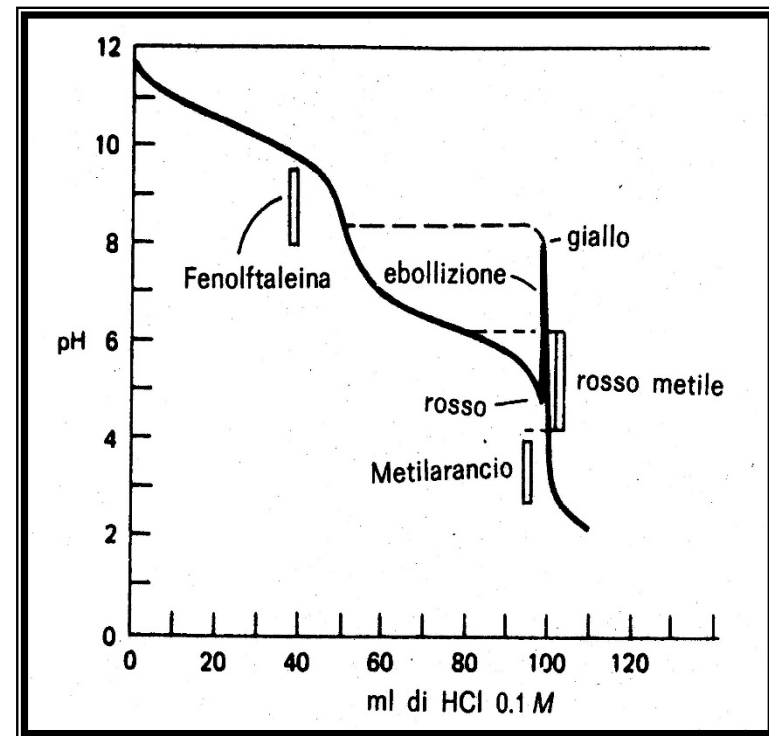


I valori di K_{a1} e K_{a2} devono differire di almeno 10^4 per poter differenziare bene i due punti di equivalenza.

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.

- ✓ Miscele 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

