



Corso di Chimica Generale
CCS Ingegneria CHI-MAT
(1° Semestre) **LABORATORIO 2**

 POLITECNICO DI MILANO



Reazioni Acido-Base

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/chimica-generale-lab/>

filmati: Equilibri acido-base
Titolazione acido-base



Obiettivo

L'esperienza:

- verifica le conoscenze su preparazione e diluizione di soluzioni acquose
- analizza alcune semplici reazioni acido-base e le grandezze quantitative correlate (K_a , pH e titolazioni).
- Introduce a sistemi caratterizzati da equilibri multipli

Note di Sicurezza:

- Tutti i reagenti usati nell'esperienza devono essere considerati nocivi.
- Le operazioni richiedono l'uso di occhiali e guanti.
- Evitare i vapori di HCl conc. (**sotto cappa!**); Evitare il contatto con la pelle di tutti i reagenti (lavarsi abbondantemente con acqua corrente).
- Ricordarsi che l'idratazione di H_2SO_4 , NaOH e CaO sono **reazioni molto esotermiche!** Aggiungere i reagenti all'acqua e mai viceversa.
- Fare attenzione nell'uso della vetreria e a non inquinare i vari reagenti e le soluzioni.



Unità di Misura della Concentrazione

- % p/V Grammi/100 ml
- % p/p grammi/100 grammi
- Molarità $mol/litro$
- Molalità $mol/1000\text{ g soluzione}$
- Normalità equivalenti/litro
- Fraz. Molare $mol/\Sigma mol$

$$1 \text{ equiv.} = 1 \text{ mol} / n$$

$$\text{densità} = \text{peso/volume}$$

$$\text{mol} = 1 \text{ N di particelle}$$

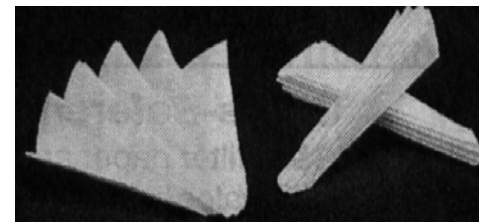
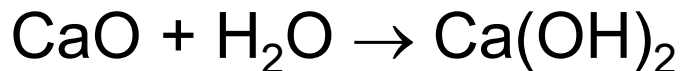
$$\text{moli} = \text{peso}/MW$$



2 - REAZIONI ACIDO-BASE

Sistema $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$

- Pesare il CaO ($\sim 0.5 \text{ g}$) in fretta. Subito richiudere il contenitore. Mettere in H_2O ($\sim 60 \text{ ml}$) e poi filtrare con filtro a pieghe



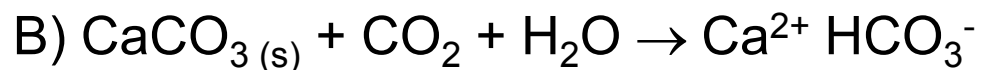
- Prelevare un campione della soluzione ($\sim 30 \text{ mL}$) e diluirlo con acqua (25 ml)

F:/documenti/Definitivo/ChimicaD/2008/Laboratorio/Preparazione filtro a pieghe1.mpg



Erogazione di Gas

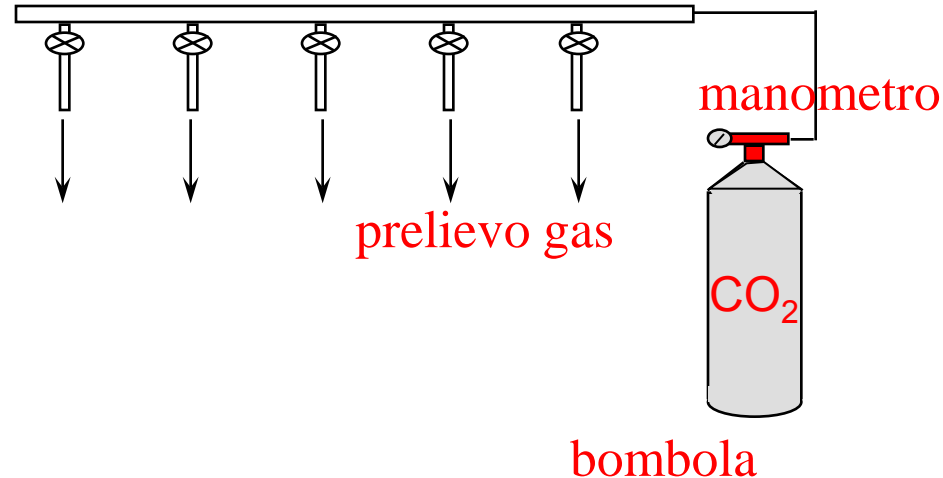
- La CO_2 è erogata da una bombola connessa ad una rampa. Prelevare il gas dalle pipette e richiudere i rubinetti.



manometro



rampa





- **Precipita CaCO_3 che poi si scioglie con CO_2 in eccesso.**
- **Dividere la soluzione in 3 parti:**
 - 1) far bollire per 5 minuti, e poi aggiungere poche gocce della soluzione di CH_3COOH
 - 2) aggiungere 5 mL della soluzione di NH_3 del reagentario
 - 3) aggiungere 5 mL della soluzione iniziale di $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- **Interpretare i fenomeni chimici avvenuti**



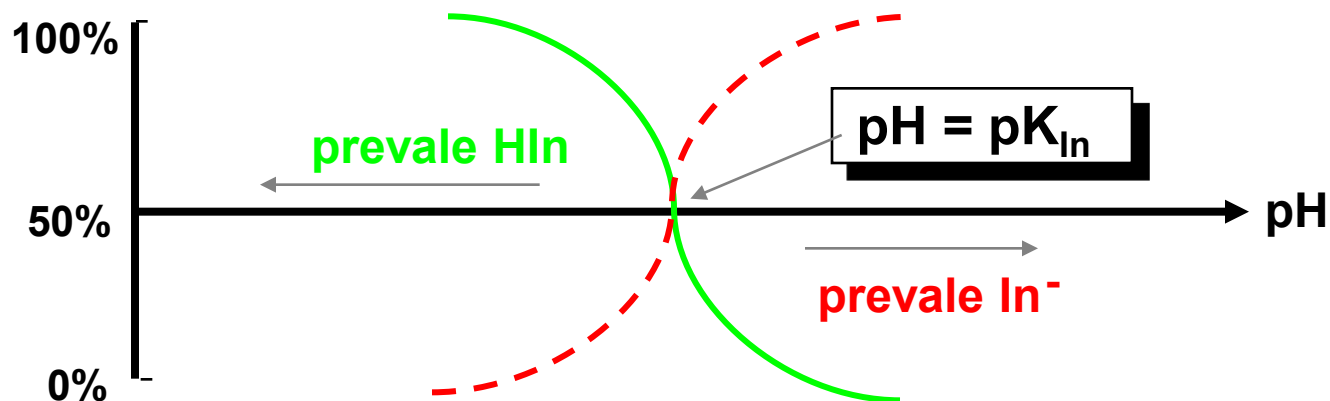
Indicatori

Acido debole avente assorbimento delle radiazioni nel visibile diverso da quello della relativa base coniugata.



$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{In}^-] [\text{H}_2\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}$$

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



$\text{pH} < \text{p}K_{\text{In}} ; [\text{HIn}] < [\text{In}^-]$ $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ $\text{pH} > \text{p}K_{\text{In}} ; [\text{HIn}] > [\text{In}^-]$
Colore HIn Viraggio Colore In⁻



Soluzioni Tampone

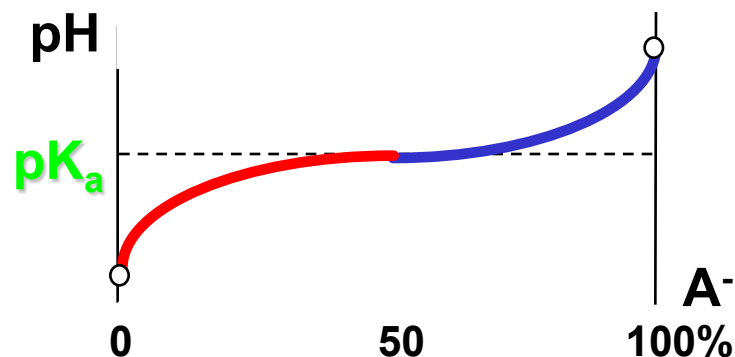
- Soluzioni di concentrazione simile di un acido debole e della sua base coniugata fanno variare poco il pH per moderate aggiunte di acidi e basi (soluzione tampone).

Acido



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acido}]}$$

Base coniugata

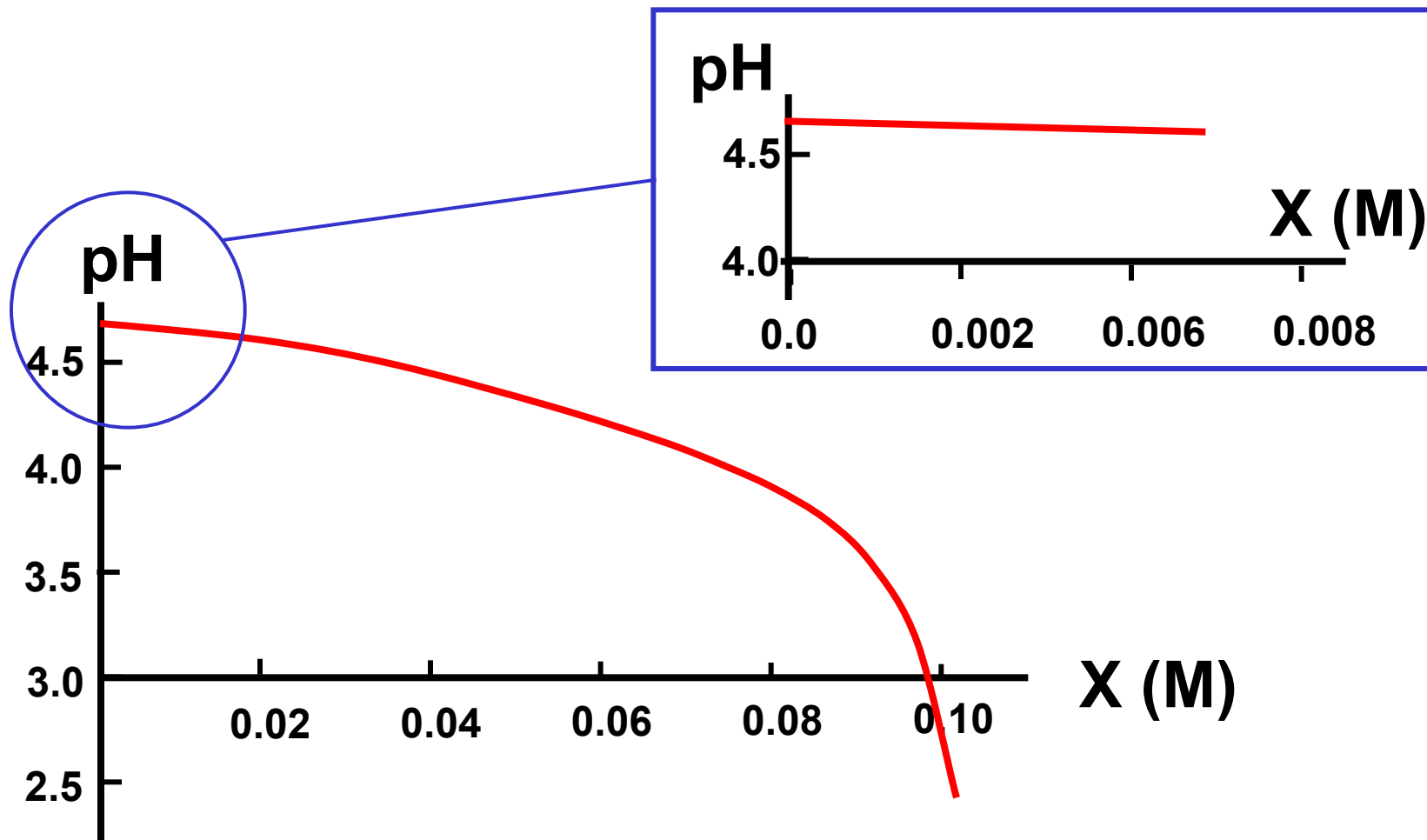


Il potere tamponante massimo si realizza con quantità equimolari di acido e base coniugata ($\text{pH} = \text{pK}_a$) in corrispondenza del flesso orizzontale della curva pH vs.. % di acido.

Es.: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{pH} = 4.8$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{pH} = 7.2$



Effetto dell'Aggiunta di HCl ad un Tampone Acetico 0.1 M

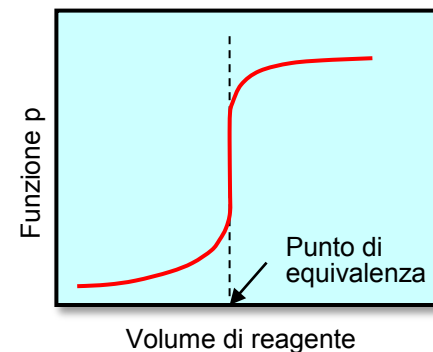
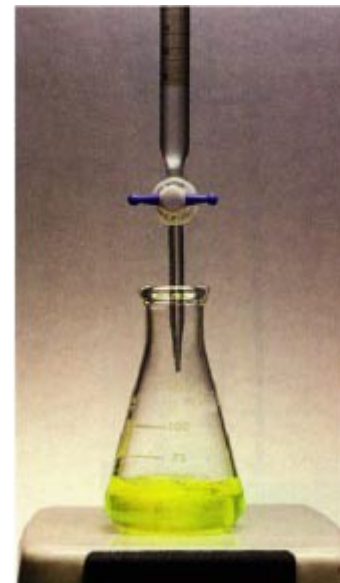




Seconda Parte: Titolazione

Cosa è una Titolazione

- Misura della quantità del reagente di nota concentrazione che è consumata dall'analita.
- Titolazione Volumetrica – si misura il volume (titolo) del reagente.
- Nelle titolazioni gravimetriche si misura la Massa e nelle titolazioni potenziometriche si misura la carica elettrica.
- In una titolazione volumetrica, il punto di equivalenza, dove il campione è *tutto consumato* dal reagente (titolante), si rivela con un *indicatore* che cambia di colore nell'intorno del punto.
- Il volume registrato come l'indicatore varia è il *punto finale* (punto di equivalenza o di viraggio).





Definizioni

Soluzione Standard

Un reagente di concentrazione nota esattamente

Titolazione

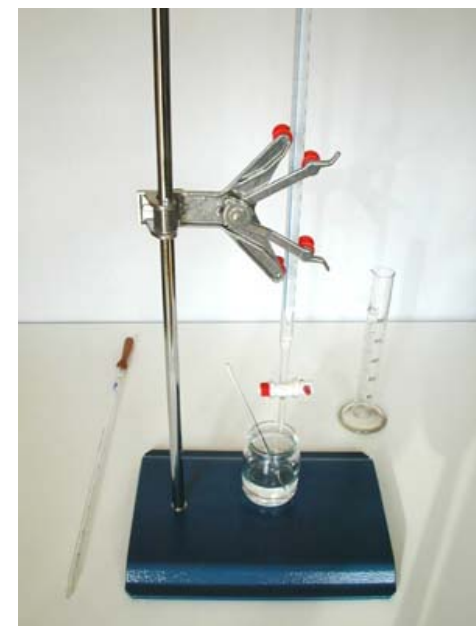
Il reagente standard aggiunto da una buretta alla soluzione dell'analita finché la reazione si giudica essere completa.

Retro-titolazione

Eccesso della soluzione standard che consuma completamente l'analita. L'eccesso è titolato con un reagente standard secondario.

Punto di Equivalenza

Punto nella titolazione in cui le moli del reagente standard aggiunto e le moli dell'analita sono nell'esatto rapporto stechiometrico.



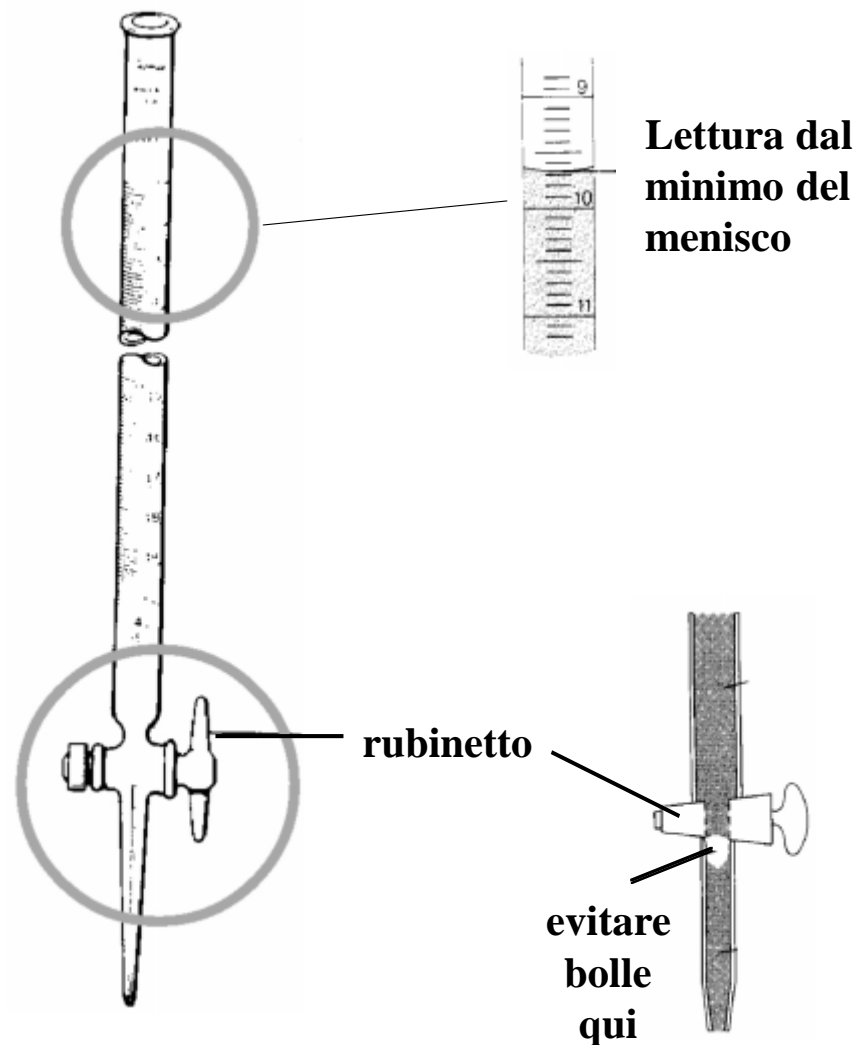


Definizioni (cont.)

Buretta di classe A

- Volume = 50 mL
- Graduazioni minori = 0.1 mL
- Tolleranza ± 0.05 mL

Quale errore relativo percentuale
% la tolleranza comporta per un
titolo di 25 mL?





Definizioni (cont.)

Punto di fine (di viraggio)

Quando si verifica un cambio fisico che è associato alla condizione di equivalenza chimica.

Errore di Titolazione

Differenza tra il volume al punto di equivalenza e il volume di punto di fine

Standard Primario

Un composto ultrapuro che è un materiale di riferimento per l'analisi per titolazione.

1. Purezza superiore al 99.98%;
2. essere stabile all'essiccazione;
3. Disponibilità immediata;
4. avere un alto PM per diminuire l'errore di peso;
5. reagisce quantitativamente e veloce col titolante.

Standard Secondario

Un composto la cui purezza è stata stabilita per analisi chimiche e serve come materiale di riferimento per l'analisi via titolazione.





Classificazione Equilibrio di Titolazione

Acido-Base

Composti acidi e basici titolati con un reagente standard fatto da una base forte o un acido forte. I punti di fine determinati con un indicatore o un pH metro.

Precipitazione

Il titolante forma prodotti insolubili con l'analita, per es., ioni Cl^- titolati con gli ioni Ag^+ . Per rivelare il punto di fine si usano Indicatori o elettrodi.

Complessometria

Il titolante forma un complesso solubile in acqua con l'analita ione metallico. L'EDTA è il titolante tipico. Si usano indicatori metallocromici.

Redox

L'agente ossidanti si titolano con un agente riducenti (o *vice versa*). Si possono usare specie indicatrici (che cambiano colore) o elettrodi.



Classificazione di Equilibri di Titolazione

Le costanti di Equilibrio, quantità monitorate nel corso della titolazione

$$K_a, -\log[H^+] = \text{pH}$$

acido/base

$$K_{sp}, -\log[X^+] = \text{pX}$$

precipitazione

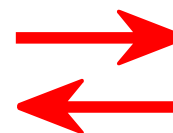
$$K_f, -\log[M^+] = \text{pM}$$

complessometria

E°, E (Equazione di Nernst)

redox

Equilibrio





Curve di Titolazione Lineari e Funzione p

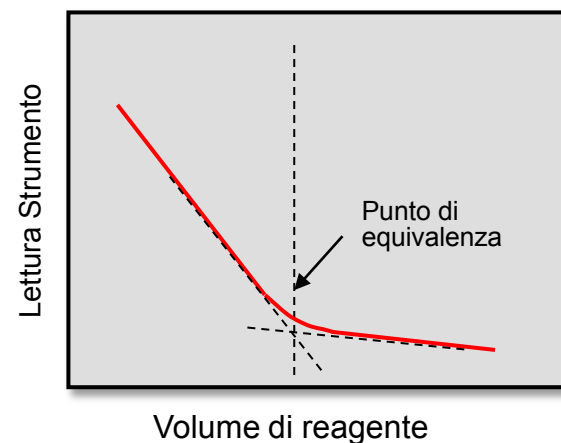
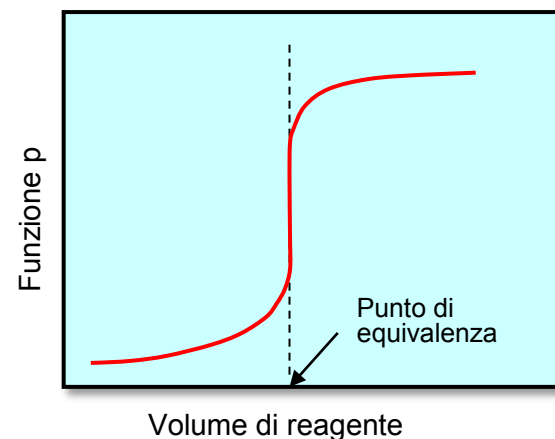
Curva Sigmoidale e funzione p-

La funzione pX è l'operatore $-\log [X]$.
Esso fornisce una curva *sigmoidale* con un'ampia variazione in pX vicino all'equivalenza.

Segmento Lineare della Curva [X]

diminuisce nel corso della titolazione.
Dopo l'equivalenza [X] rimane bassa e può ulteriormente diminuire (lentamente).

- Il processo inverso avviene per la concentrazione del reagente.
- Misure vicino al punto di equivalenza sono evitate.
- L'asse verticale è di norma il **segnale dello strumento** $\propto [X]$ o $\propto [\text{reagente}]$.

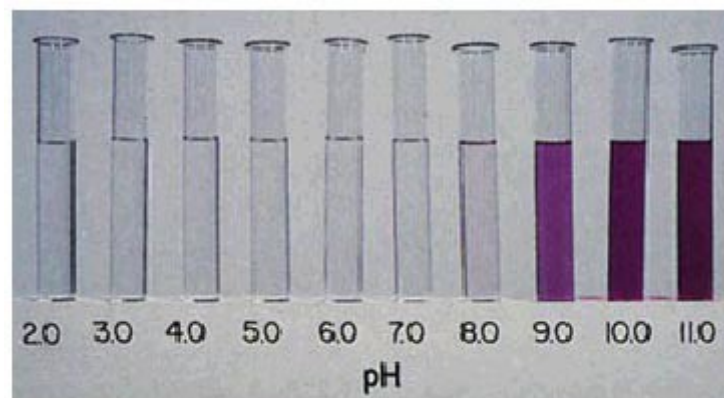




Gli Indicatori Partecipano all'Equilibrio

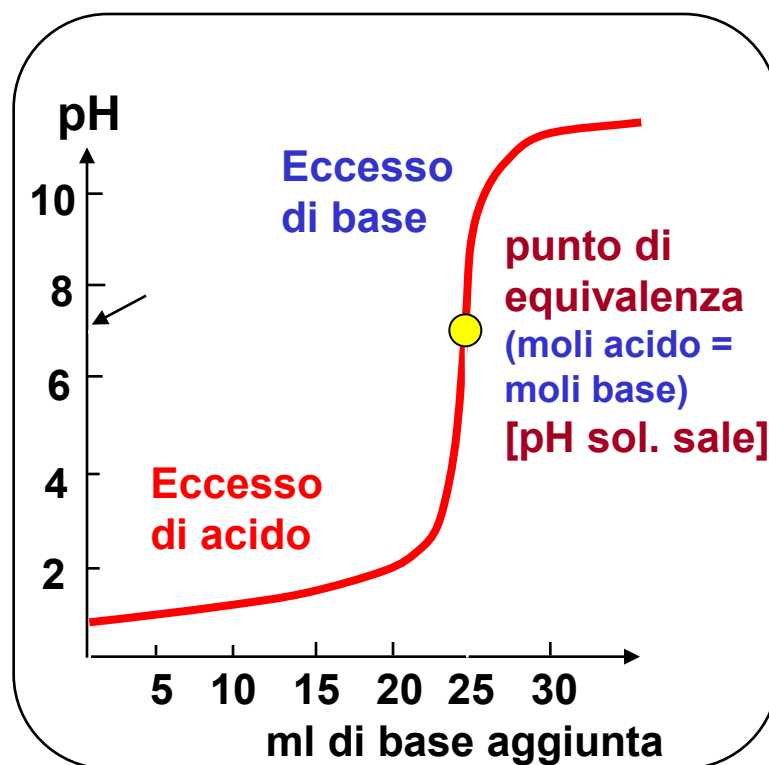
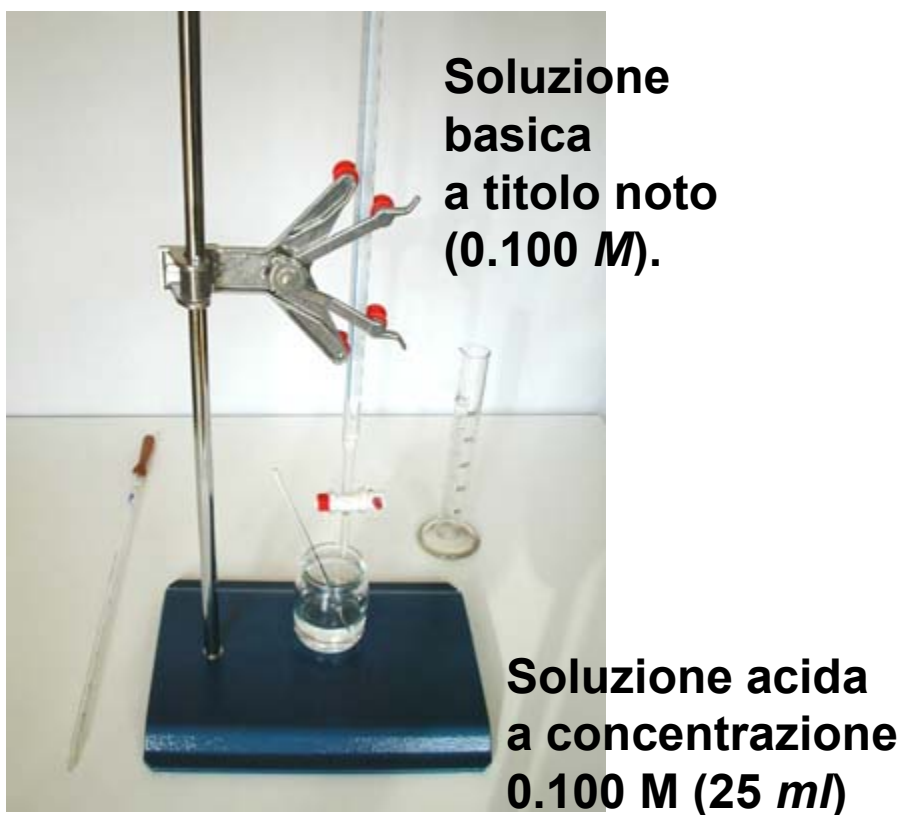
- Nella titolazione si aggiunge una piccola quantità di indicatore.
- L'indicatore possiede due o più forme colorate in equilibrio.
- La conversione di una forma nell'altra è determinata dalla stessa concentrazione delle specie sull'asse y della curva di titolazione.
- L'indicatore è scelto per dare il viraggio di colore circa nell'intervallo di titolazione del punto di equivalenza.

Fenolftaleina



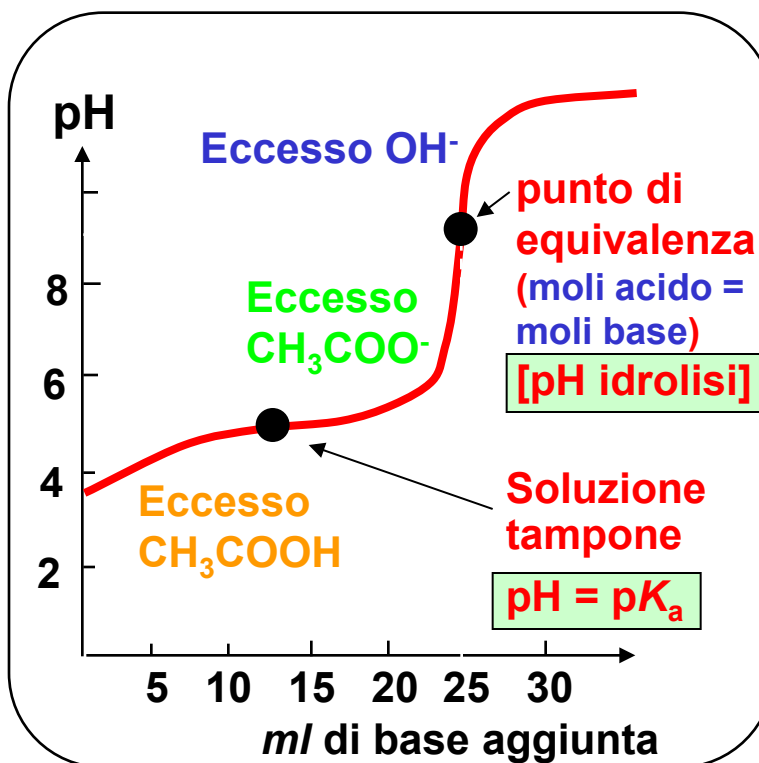
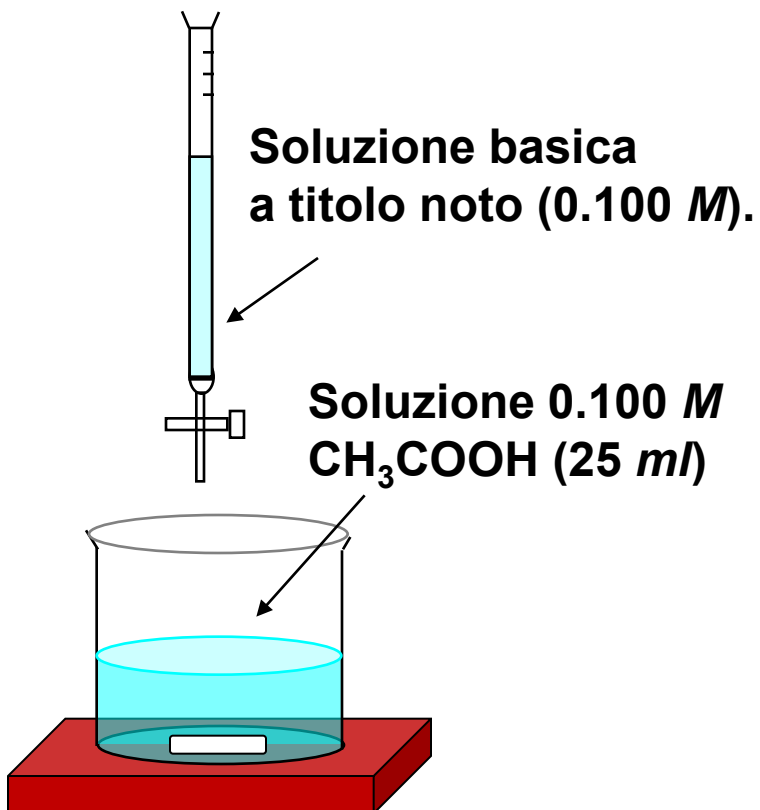


Titolazione Acido Forte – Base Forte





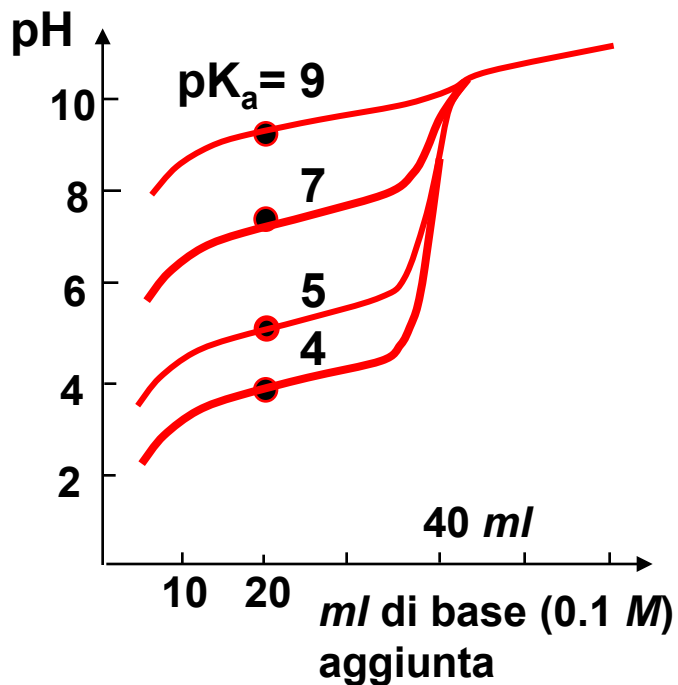
Titolazione Acido Debole - Base Forte



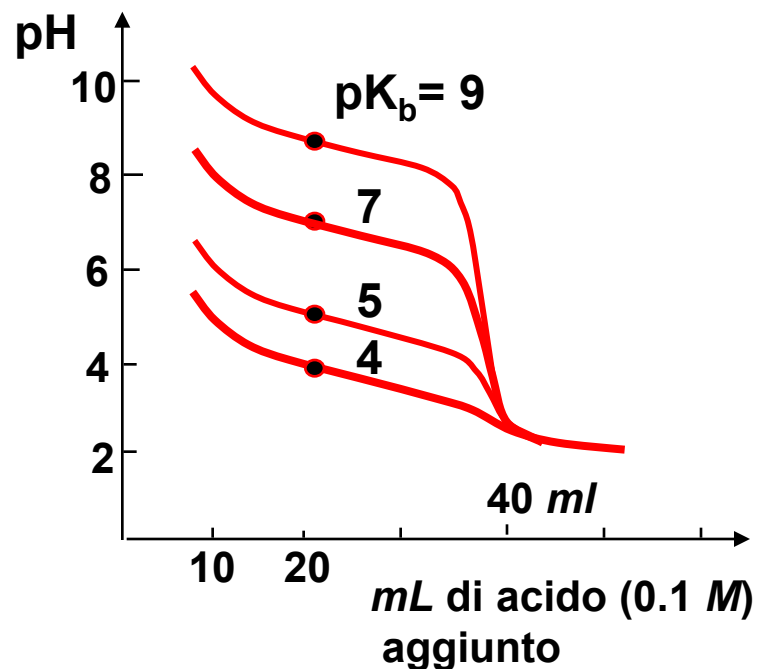


pH e Titolazioni di Acidi e Basi Deboli

Titolazione di acidi deboli a diversi pK_a (0.1 M, 40 ml)



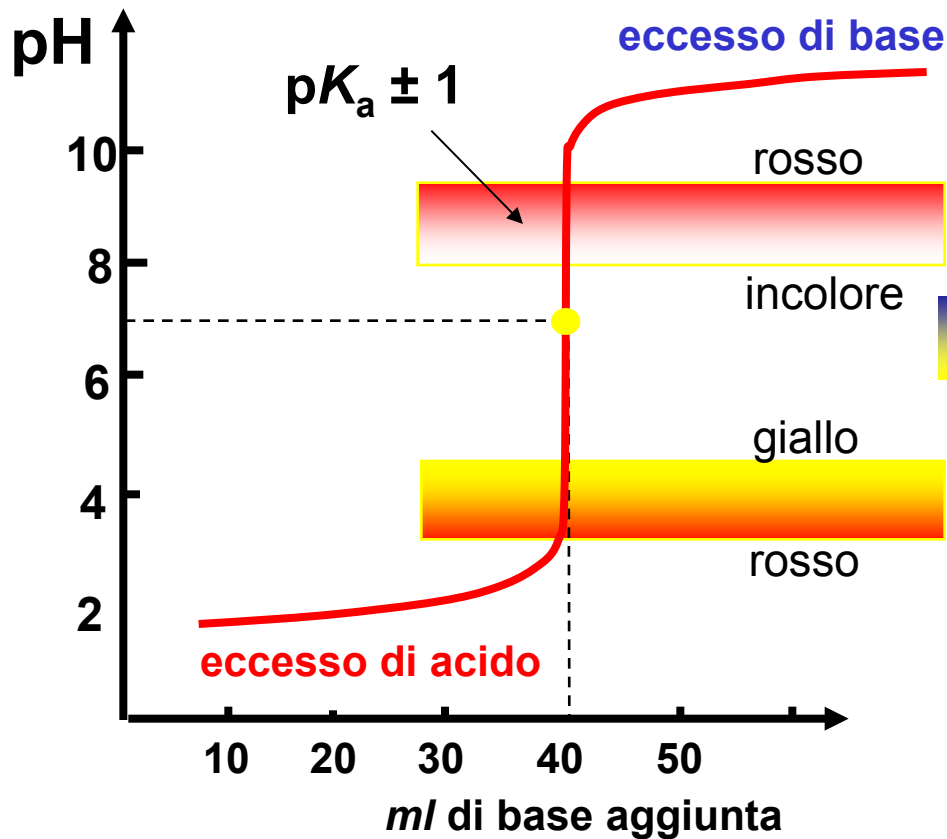
Titolazione di basi deboli a diversi pK_b (0.1 M, 40 ml).





Scelta dell'Indicatore (1)

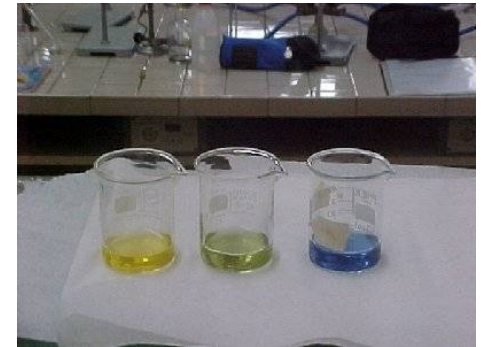
Titolazione A-B forte



Intervallo di viraggio della fenolftaleina

viraggio blu di bromotimolo

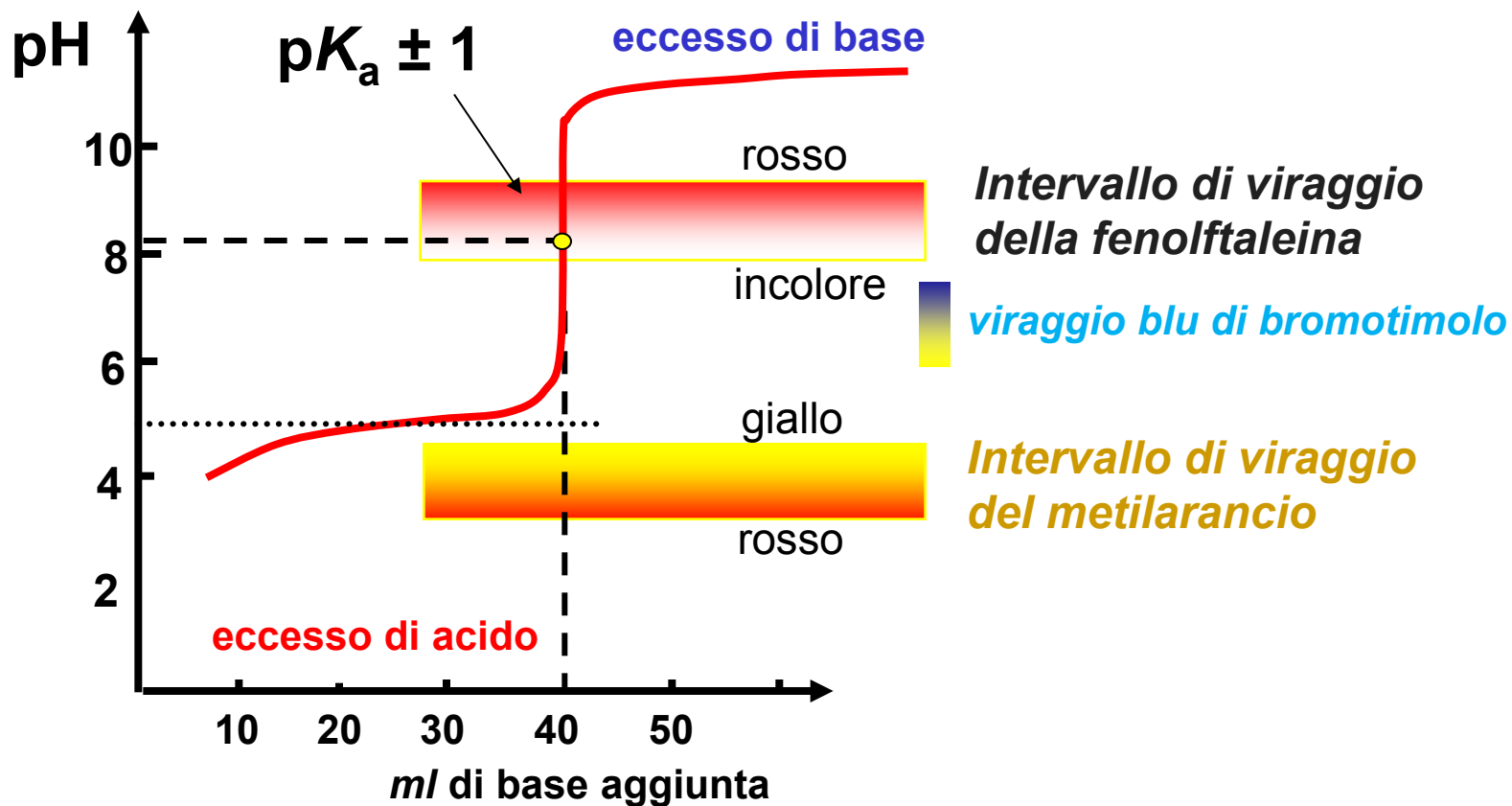
Intervallo di viraggio del metilarancio





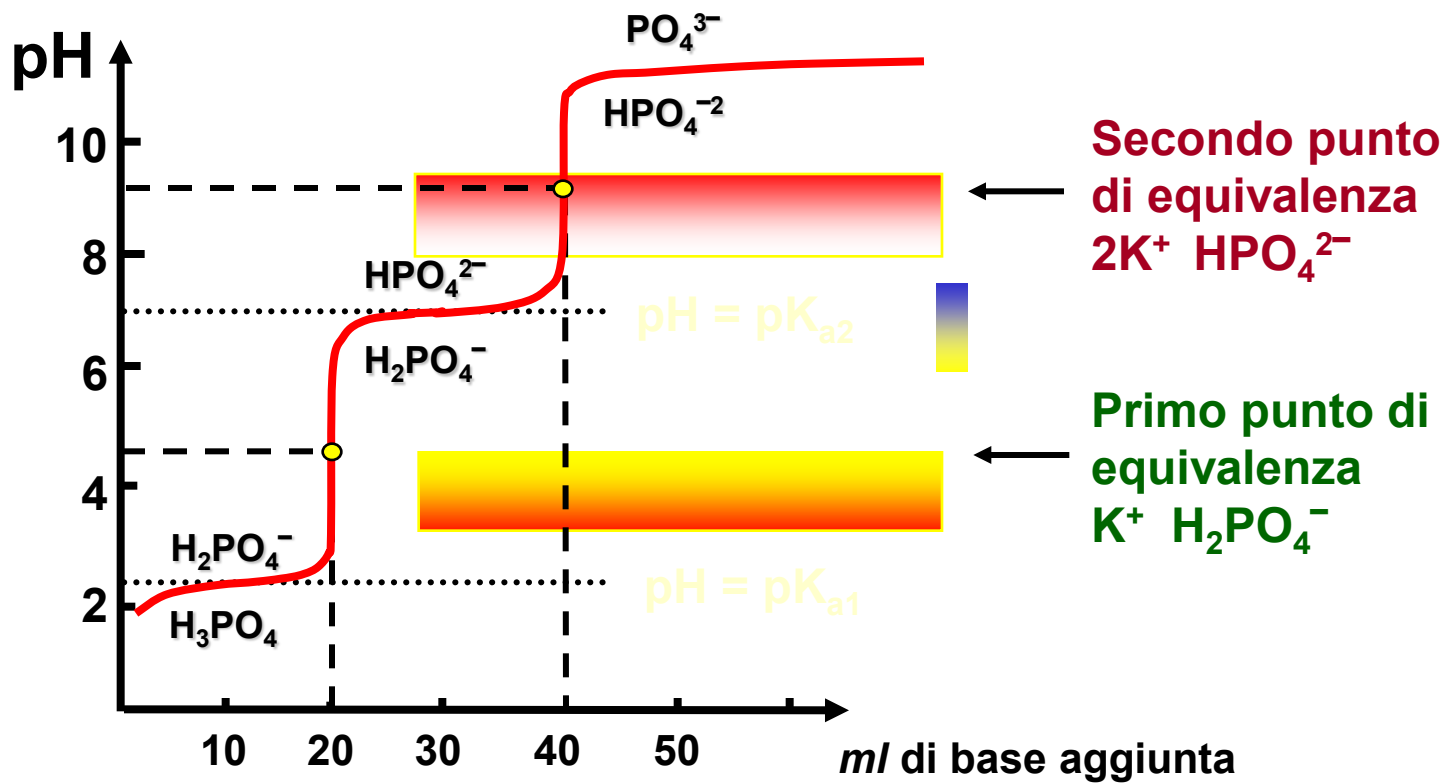
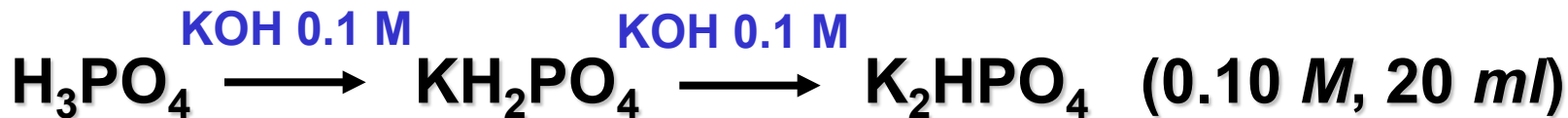
Scelta dell'Indicatore (2)

Titolazione A debole - B forte





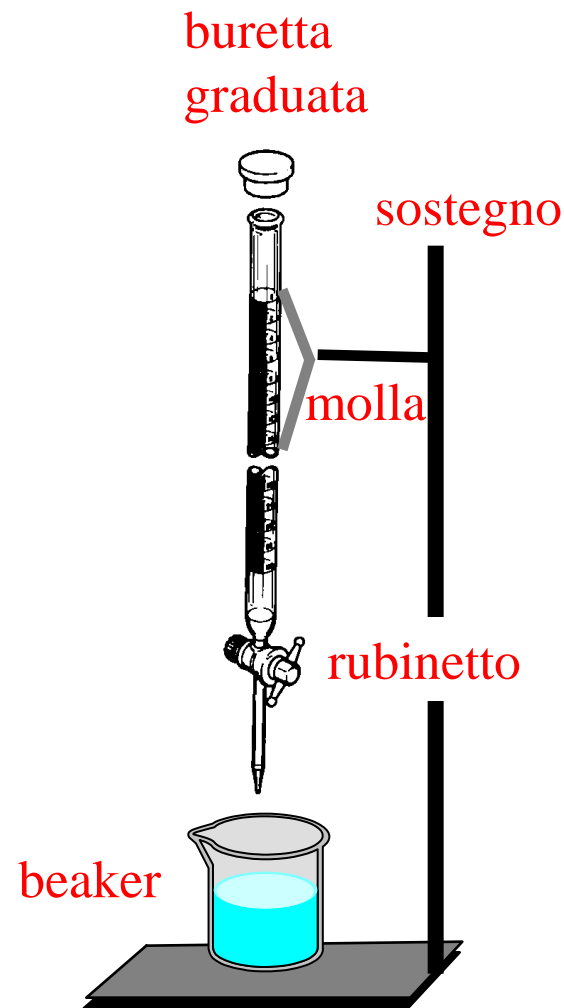
Titolazione di Acidi Poliprotici





Titolazione Acido Forte - Base Debole Biprotica

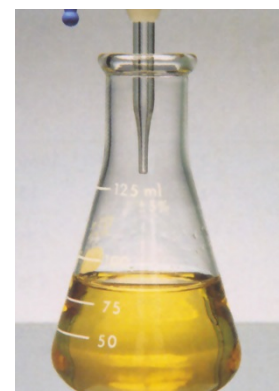
- Pesare con precisione del Na_2CO_3 e scioglierlo in H_2O (100 mL)
- Aggiungere l'indicatore metilarancio (provetta sotto cappa)
- Assicurarsi che la buretta sia asciutta e fissarla al sostegno
- Aggiungere l'HCl preparato nella buretta (rubinetto chiuso) fino a 20-30 mL (valutare bene lo zero).



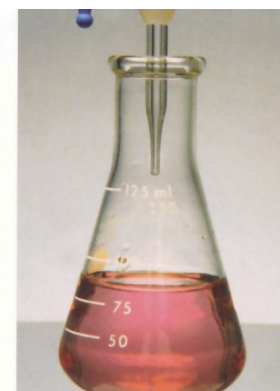


Titolazione

- Aprire con una mano il rubinetto regolando il flusso, con l'altra agitare con una bacchetta di vetro la soluzione
- **Alla comparsa del colore viola-rosso, interrompere l'aggiunta chiudendo il rubinetto.**
- **Aggiungere goccia a goccia l'acido fino a persistenza del color rosso/viola dall'iniziale arancio.**
- Leggere dalla buretta i *mL* di liquido aggiunto (*M?*)



pH = 8



pH = 2



A) Preparare 5 *ml* di:

- due soluzioni di HCl 1 *N* e 0.1 *N*
- due soluzioni di CH₃COOH 1 *N* e 0.1 *N*
- soluzione di H₂SO₄ 0.1 *N*
- soluzione di NH₄OH 0.1 *N*

A ~ 1 *mL* di queste soluzioni e di quelle originali del reagentario aggiungere poche gocce dei seguenti indicatori: rosso cresolo, blu di timolo, metilarancio.

TABULARE I RISULTATI COLORIMETRICI OTTENUTI



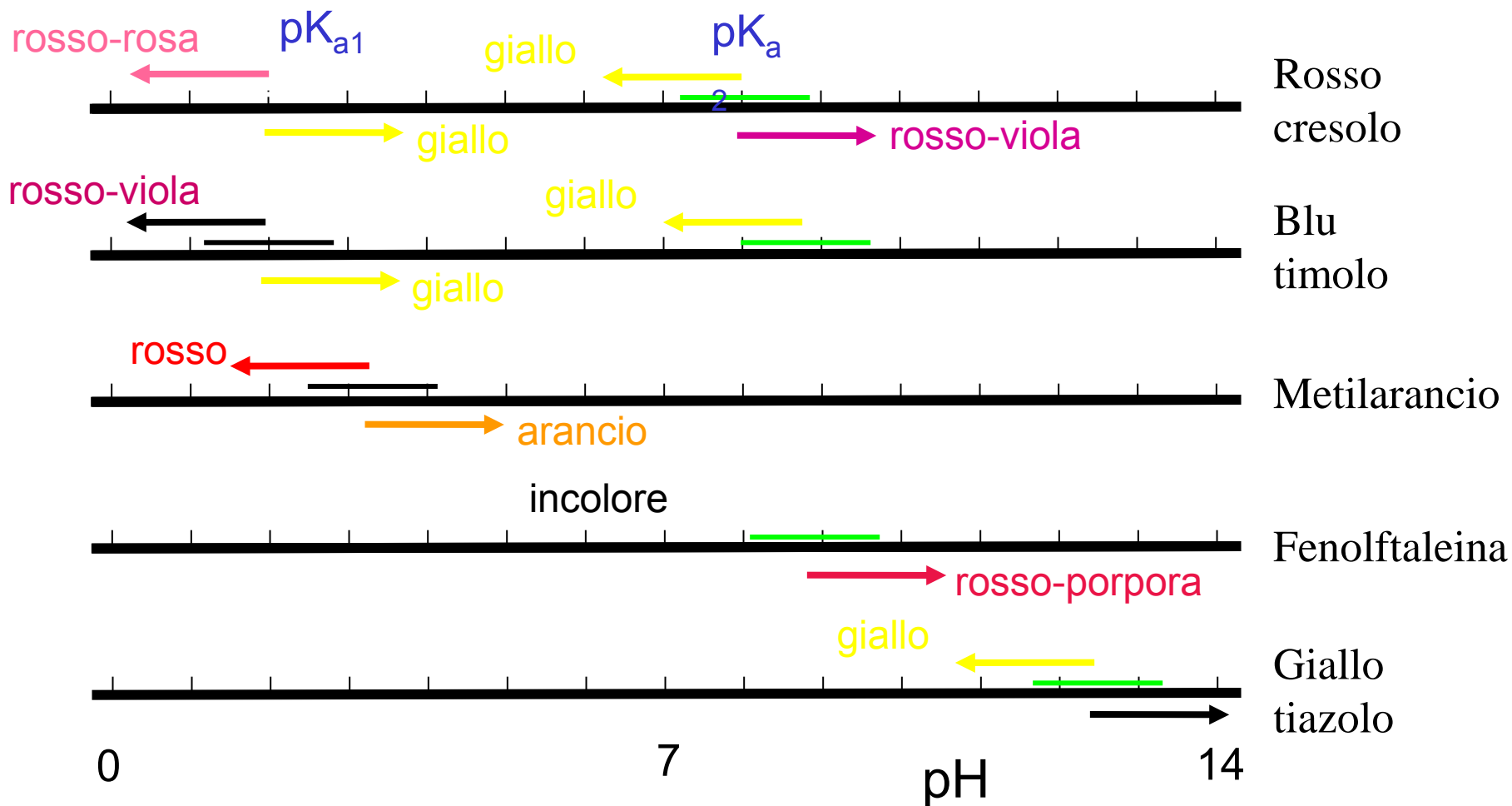
B) Preparare in 3 provette:

- 1) una soluzione di NaOH 0.1 N
- 2) una soluzione di NH_4OH 0.1 N
- 3) come 2 con aggiunta di 1 g di NH_4Cl

- a) Aggiungere 2-3 gocce di fenolftaleina, ripetere con giallo tiazolo.
- b) Dividere la soluzione di NaOH in 2 parti ~ uguali e versare le 2 soluzioni ottenute, rispettivamente, nelle soluzioni (2) e (3).
- c) Porre la soluzione di CH_3COOH 1 N in 2 provette e aggiungere poche gocce di blu di timolo. In una delle provette aggiungere CH_3COONa in eccesso. Aggiungere HCl e notare l'effetto.

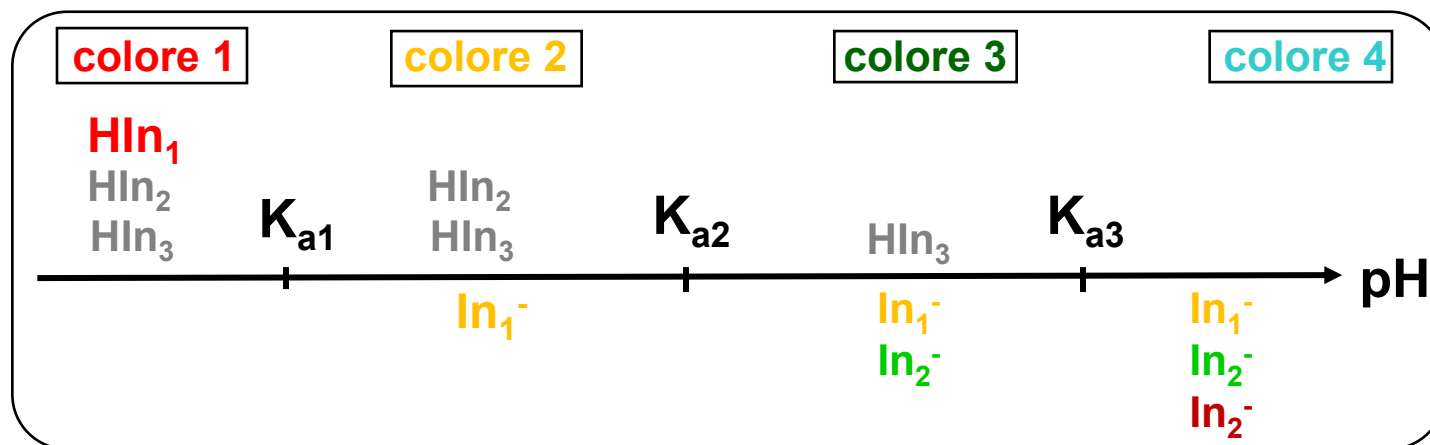
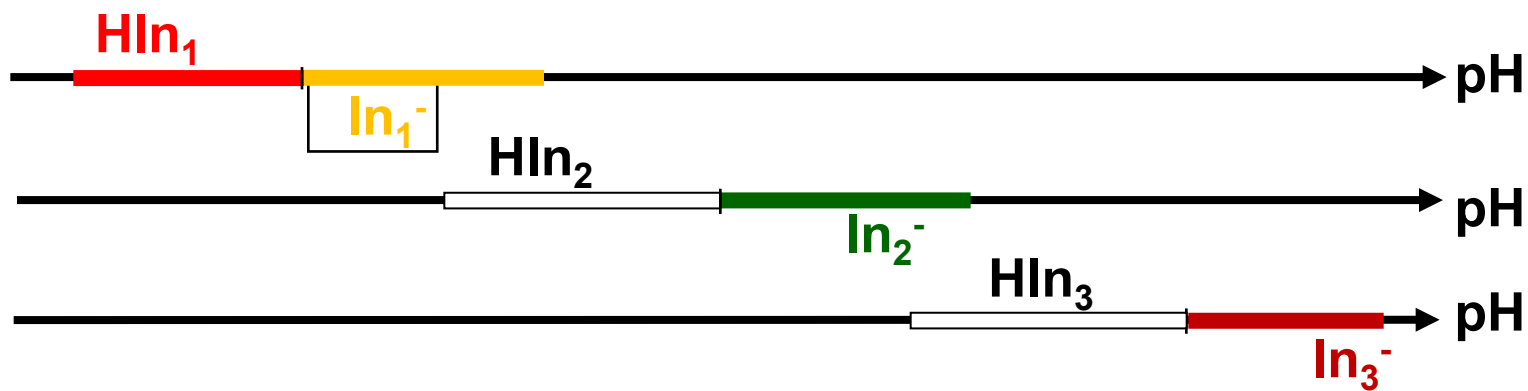


Campo di Viraggio





Indicatori Universali





Concentrazione e Dissociazione

Il grado di dissociazione (α) di un acido dipende dalla sua concentrazione C (aumenta con la diluizione).

$$\alpha = \frac{\text{moli di acido dissociato}}{\text{moli di acido introdotto}}$$



$$K_a = \frac{[\text{Base}_1] [\text{H}^+]}{[\text{Acido}_1]}$$

$$\frac{\alpha^2 C^2}{(1 - \alpha)C} = K_a$$

K_a/C	α (%)	Tipo	
$< 10^{-4}$	$< 1\%$	acidi deboli	$\rightarrow \text{pH} = 1/2\text{p}K_a - 1/2\log C$
10^{-2}	10%		
10^{-1}	27%	acidi medi	$\rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_a (C - [\text{H}^+])}$
0.5	50%		
10	91.5%	acidi forti	$\rightarrow \text{pH} = -\log C$
$> 10^3$	$> 99.9\%$		



pH e Concentrazione

Acido forte

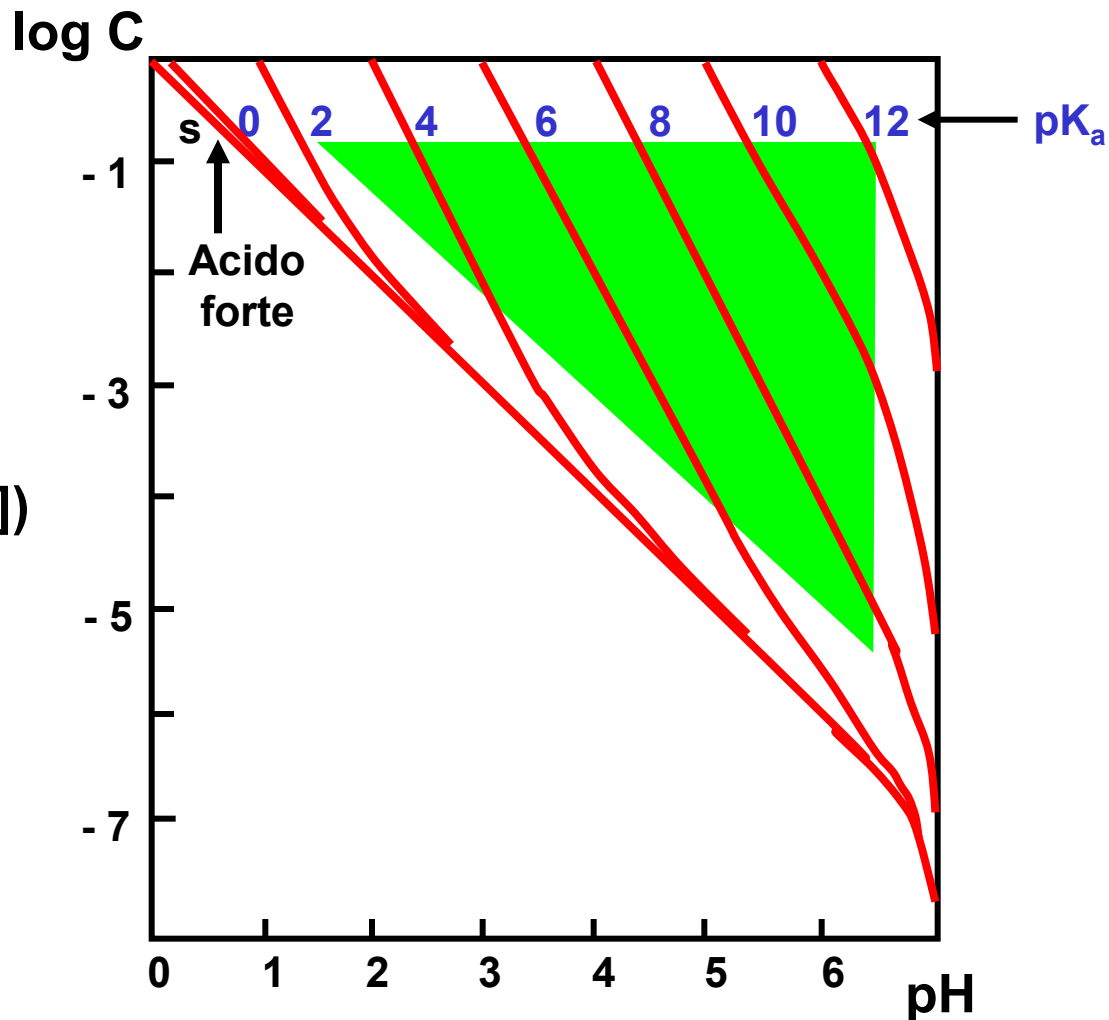
$$[H^+] = C_a$$

Acido medio forte

$$[H^+] = \sqrt{K_a (C_a - [H^+])}$$

Acido debole

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$





Ricostruzione della Curva di Titolazione: Titolazioni Acido-Base Complesse

- **Molti acidi e basi contengono più di un solo gruppo titolabile.**

Esempi

Acidi

Acido fosforico, carbonico, ossalico, citrico.

Basi

Diammine, anioni di acidi poliprotici,



Titolazioni Acido-Base Complesse

- **E' ancora possibile sviluppare metodi analitici per specie che contengono gruppi acidi o basici multipli.**
- **Qui si rivedranno solo i tipi di calcoli e le curve di titolazione implicate.**
- **Si prenderanno in esame anche alcuni esempi specifici (Na_2CO_3).**



Prima di tutto bisogna accertare se le specie in esame si “comportano bene”.

Esempio



Nel corso di una titolazione, si può convertire virtualmente tutto l'H₂A ad HA⁻ prima che si inizi a vedere anche minime quantità di A²⁻?

In tal caso, si può trattare separatamente ogni fase - si ottengono due curve di titolazione.



Acidi Poliprotici

Si sa che per l'acido diprotico, H_2A

$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_{A2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

- **Bilancio di Massa :** $C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$
- **Bilancio di Carica :** $[H_3O^+] = [HA^-] + 2 [A^{2-}]$



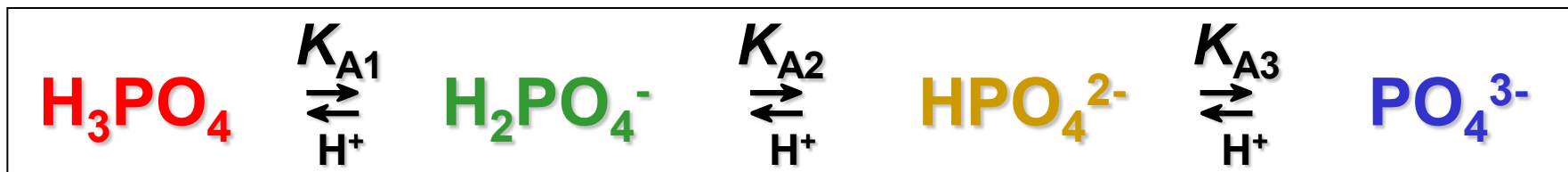
Acidi Poliprotici (3)

Si può dimostrare che se $K_{A1}/K_{A2} > 10^3$, allora:

- ☑ Gli effetti della seconda dissociazione sono trascurabili nella titolazione di H_2A .
- ☑ Lo stesso test si può usare per altri acidi deboli con più di due gruppi acidi o basici titolabili.
- ☑ Si deve testare i valori di K in sequenza. Confrontare K_{A1} con K_{A3} non vuol dire nulla.



Esempio - Acido Fosforico



$$K_{A1} = 7.5 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K_{A1} / K_{A2} = 1.25 \cdot 10^5$$

$$K_{A2} = 6.0 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_{A2} / K_{A3} = 1.20 \cdot 10^5$$

$$K_{A3} = 4.8 \cdot 10^{-13} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Nella titolazione si può trattare ogni fase separatamente.



Alcuni acidi diprotici:

Acido	pK_{A1}	pK_{A2}	K_{A1}/K_{A2}
Adipico	4.4	5.3	7.9
Carbonico	6.4	10.3	$7.9 \cdot 10^3$
Fumarico	3.0	4.4	25
Maleico	2.0	6.3	$2.0 \cdot 10^4$
Malonico	2.8	5.7	794
Ossalico	1.1	4.3	$1.6 \cdot 10^3$
Salicilico	3.0	13.4	$2.5 \cdot 10^{10}$
Solforoso	1.9	7.2	$2.0 \cdot 10^5$
Tartarico	3.0	4.4	25



Acidi Poliprotici (6)

- Il fatto di avere un composto in cui K_{A1}/K_{A2} non supera il valore 1000 non significa che non possa essere titolato.
- E' ancora possibile determinare le concentrazioni di equilibrio in ogni istante della titolazione.
- Tuttavia, quando $K_{A1}/K_{A2} < 1000$, non si ha un “primo” netto punto di fine. Si può:
 - Titolare al “punto di fine finale”
 - Titolare ad una forma in cui $K_x/K_y > 1000$



Curve di Titolazione

- **Si rivedranno i calcoli implicati nelle titolazioni di acidi diprotici di “buon comportamento”.**
- **In pratica si tratta di eseguire due diversi calcoli analoghi a quelli effettuati sugli acidi monoprotici.**
- **Per gli acidi triprotici (o superiori) si ripete semplicemente la procedura il numero di volte necessario.**



Curve di Titolazione Na_2CO_3

- **Costruire la curva di titolazione di 25.00 ml di carbonato di sodio (Na_2CO_3) 0.1000 M con HCl 0.1000 M.**

$$K_{B1} = 2.00 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{B1}/K_{B2} = 8 \cdot 10^3$$

$$K_{B2} = 2.51 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

La base perciò si “comporta bene” e si può trattare ciascun equilibrio separatamente.



pH Iniziale

- E' facilmente intuibile che il contributo dovuto ad H_2CO_3 è trascurabile, per cui :

$$K_{B1} = 2.00 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.1000 \text{ M} - [\text{CO}_3^{2-}]$$



pH Iniziale

- Utilizzando i bilanci di massa e di carica, si può esprimere K_{B1} in termini di $[\text{OH}^-]$

$$K_{B1} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.1000 \text{ M} - [\text{OH}^-]}$$

- Poiché $K_{B1} > 10^{-4}$, si può assumere che $[\text{OH}^-]$ sia trascurabile rispetto a $[\text{CO}_3^{2-}]$

$$[\text{OH}^-] = (0.1000 K_{B1})^{1/2} = 0.00447 \text{ M}$$



pH Iniziale

- Si tratta di un classico problema di una base debole, e ottenuto il pOH basta convertirlo in unità di pH.

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\log(0.00447) \\ &= 2.35\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\ &= 11.65\end{aligned}$$



Regione del primo tampone.

(Intervallo: 5 - 95 % di titolazione del CO_3^{2-})

- Poiché il pH in questa regione dipende solo dal rapporto tra CO_3^{2-} e HCO_3^- , si può usare l'equazione di Henderson-Hasselbalch per calcolare il pH in questa regione.

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{p}K_{\text{A}2} = 14 - \text{p}K_{\text{B}2}$$

L'approccio è un modo molto diretto e veloce per la determinazione del pH.

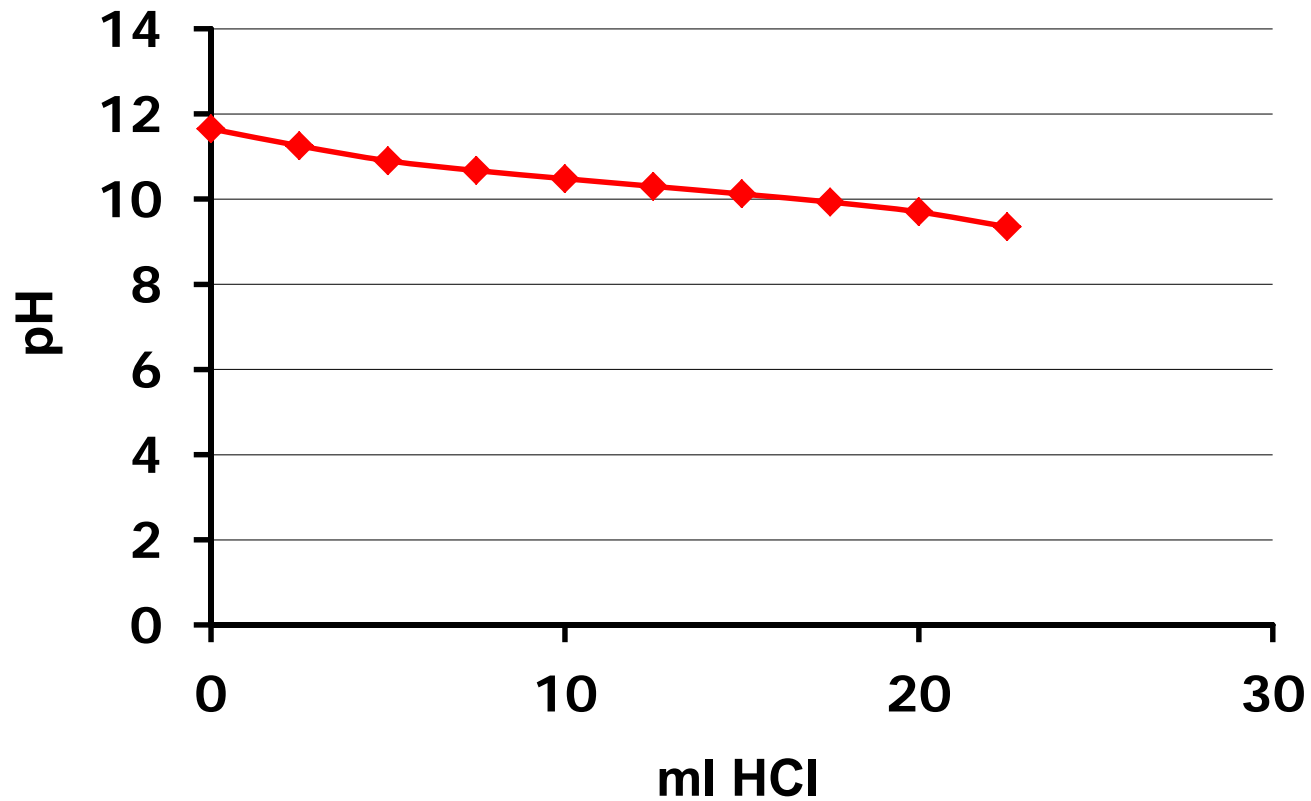


Curve di Titolazione Na_2CO_3 (6)

ml_{HCl}	% titolazione _{1° equil}	pH
0.0	0	11.65
2.5	10	11.25
5.0	20	10.90
7.5	30	10.67
10.0	40	10.48
12.5	50	10.30
15.0	60	10.12
17.5	70	9.93
20.0	80	9.70
22.5	90	9.35



Curve di Titolazione Na_2CO_3 (7)





Curve di Titolazione Na_2CO_3 (8)

Primo punto di equivalenza.

- Una volta aggiunto lo stechiometrico di acido rispetto alla base, il sistema risulta costituito essenzialmente da bicarbonato (HCO_3^-).
- Questo ione è una specie anfiprotica.
- Poiché gli equilibri del carbonato si comportano bene, si può usare la seguente approssimazione al punto di equivalenza:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{A}1} + \text{p}K_{\text{A}2}}{2}$$



Curve di Titolazione Na_2CO_3 (0)

Il primo punto di equivalenza sar :

$$\text{p}K_{\text{A}1} = 6.40$$

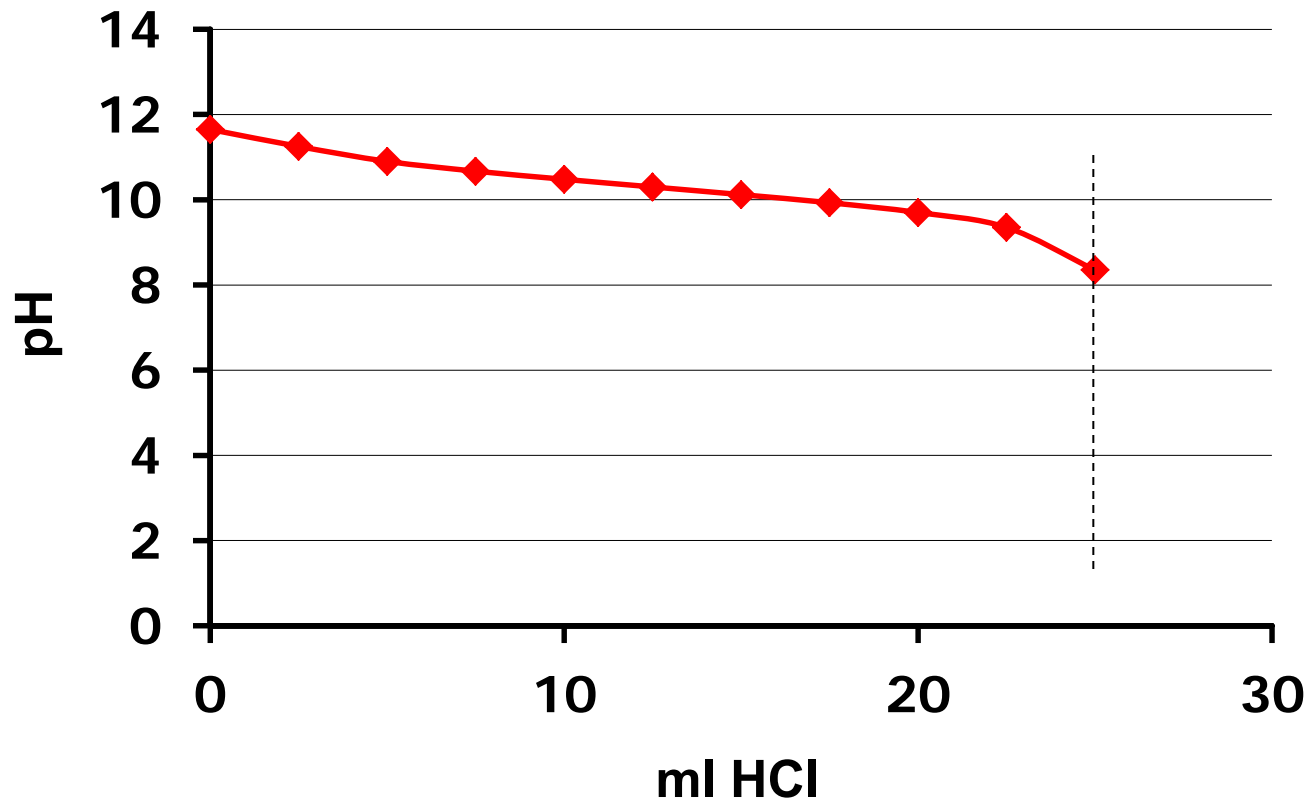
$$\text{p}K_{\text{A}2} = 10.30$$

$$\text{pH} = (6.40 + 10.30) / 2$$

$$= 8.35$$



Curve di Titolazione Na_2CO_3 (10)





Seconda regione di tampone

- Il punto di equivalenza per il primo equilibrio coincide con il pH iniziale per il secondo equilibrio.
- Si può così procedere a calcolare la regione del secondo tampone.
- Anche qui, si usa l'equazione di Henderson-Hasselbalch. Semplicemente si introduce il diverso valore di $\text{p}K_{\text{A}}$.

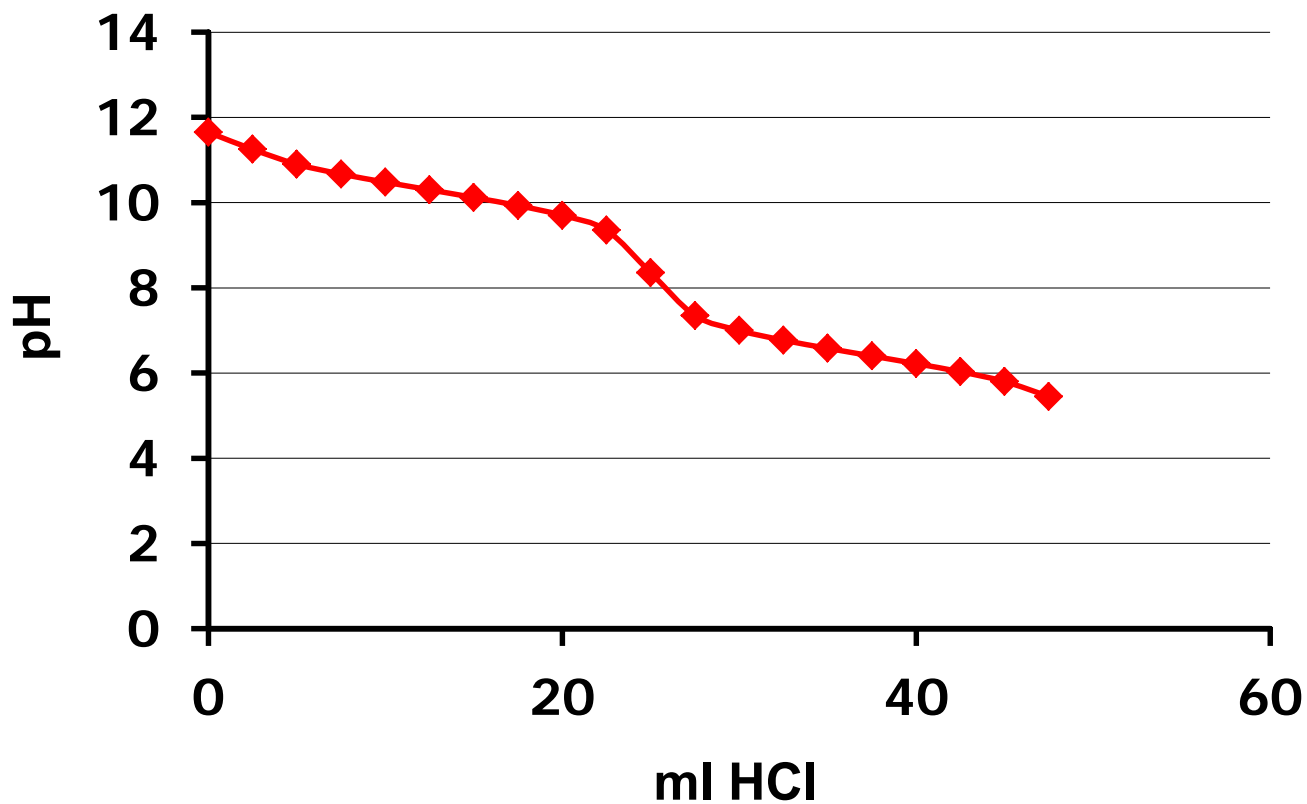


Curve di Titolazione Na_2CO_3 (12)

ml_{HCl}	% titolazione _{2° eq.}	pH
25.0	0	8.35
27.5	10	7.35
30.0	20	7.00
32.5	30	6.77
35.0	40	6.58
37.5	50	6.40
40.0	60	6.22
42.5	70	6.03
45.0	80	5.80
47.5	90	5.45



Curve di Titolazione Na_2CO_3 (13)





Secondo punto di equivalenza.

- A questo punto, virtualmente tutto il campione è stato convertito ad H_2CO_3 .

$$K_{A1} = 3.98 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

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

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = \text{carbonato totale}$$

- Se però si può assumere che $[\text{HCO}_3^-]$ sia trascurabile, si deve comunque tenere conto della diluizione.



Secondo punto di equivalenza.

- Si è partiti con 25 ml del campione e si sono aggiunti 50 ml del titolante per cui la concentrazione totale del carbonato è 0.0333 M .

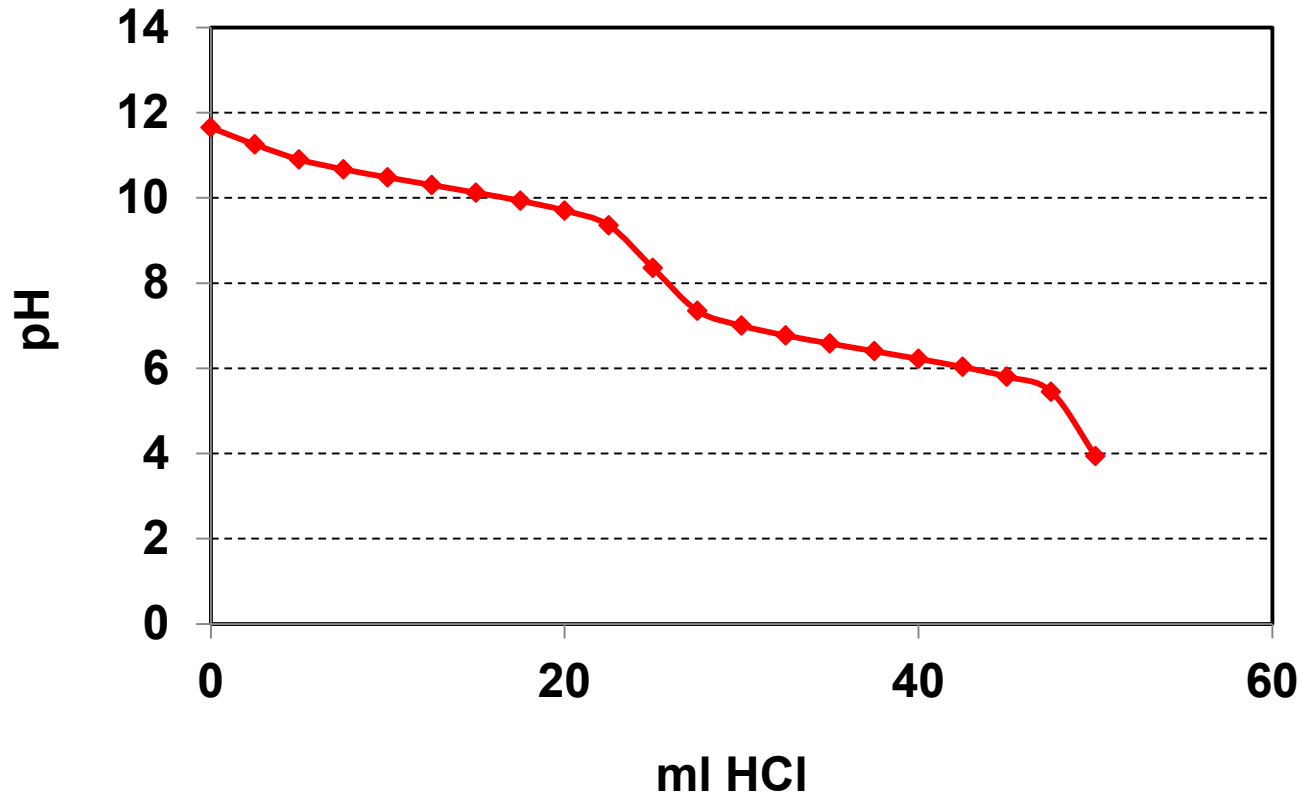
Si risolve ora per il pH usando:

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0.0333}$$

$$\text{pH} = 3.94$$



Curve di Titolazione Na_2CO_3 (16)





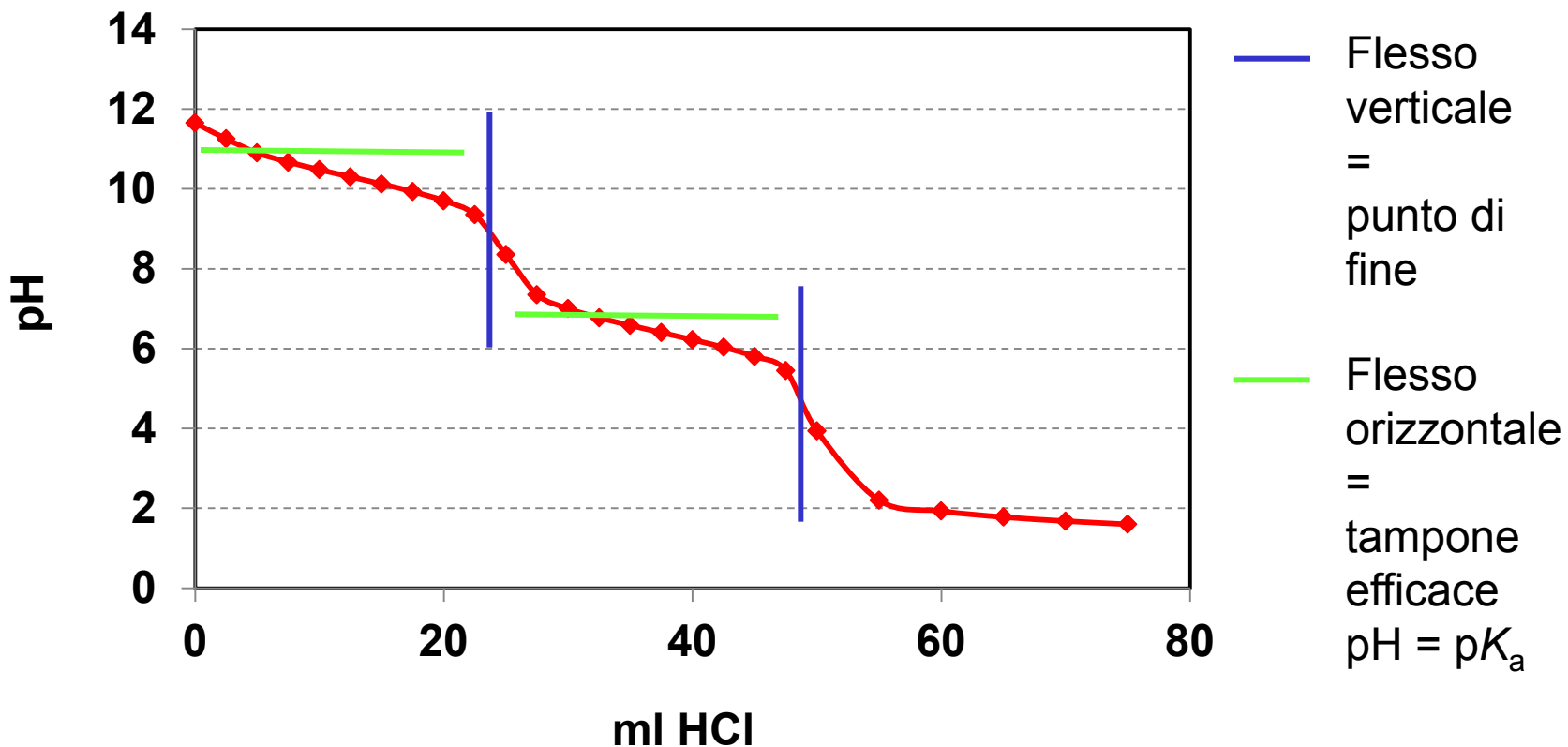
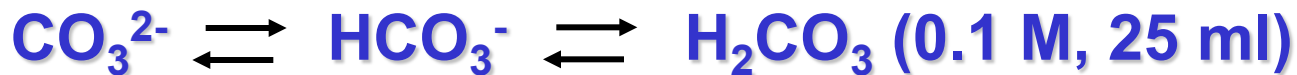
Sovratitolazione

- La situazione è quella tipica di acidi forti. Bisogna solo tener conto della diluizione.

– ml HCl aggiunti –		Volume della soluzione	pH
Totale	Eccesso		
55	5	80	2.20
60	10	85	1.93
65	15	90	1.78
70	20	95	1.68
75	25	100	1.60



Curve di Titolazione Na_2CO_3 (18)



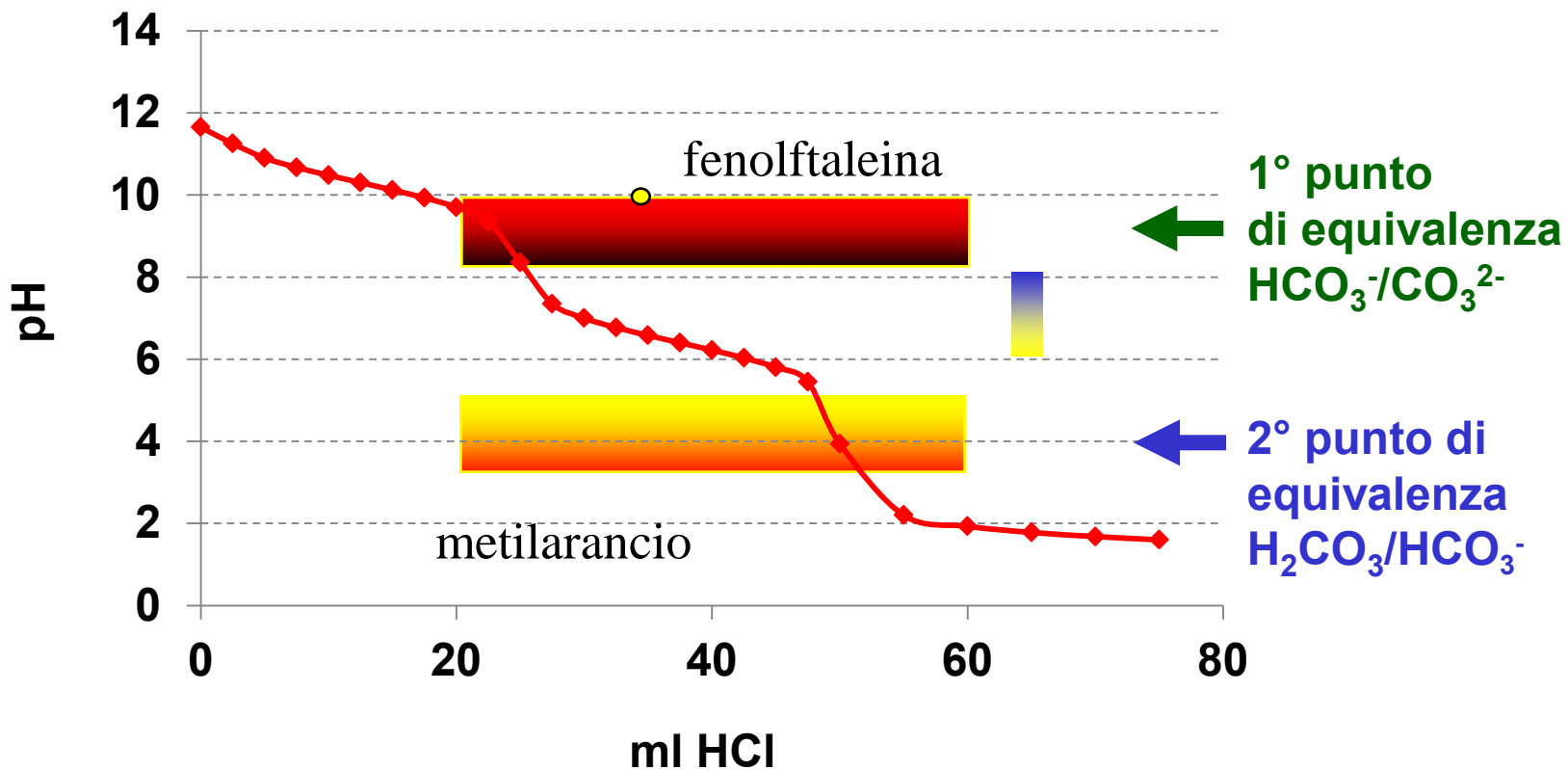


Titolazione del Carbonato

- **Avendo impiegato il carbonato come esempio, si devono sottolineare alcune specificità delle titolazioni del bicarbonato.**
- **I carbonati e le miscele bicarbonato / carbonato sono comunemente misurati essendo relativamente comuni in natura.**
- **Il titolante raccomandato è HCl.**
- **L'indicatore da usarsi dipende dal tipo di campione da analizzare.**



Scelta dell'Indicatore





Titolazione del Carbonato (2)

Titolazione del carbonato a bicarbonato

- Si può impiegare la **fenolftaleina** per individuare il 1° punto di fine. Si passa dal magenta all'incolore con gradualità con conseguente mediocre accuratezza.

Titolazione del carbonato ad acido carbonico

- Il **metilarancio** si può impiegare per rivelare il 2° punto di fine con una variazione dal giallo al rosso. Il risultato è nettamente migliore.



Titolazione del Carbonato (3)

- **Nessuna delle due rivelazioni dei punti di fine con fenolftaleina o metilarancio è stellare.**
- **Un approccio alternativo è quello di usare il rosso di metile. Questo indicatore si può solo usare per rivelare il secondo punto di fine.**
- **Si passa dal giallo al rosso ed è una variazione graduale a meno che non si prendano adeguate precauzioni.**



Metodo del Rosso di Metile

- **Si può migliorare di molto il punto di fine operando nel seguente modo.**
- **Titolare il campione finché si osserva il color rosso.**
- **Interrompere la titolazione a questo punto e bollire per circa 1 minuto per allontanare la CO_2 . La soluzione torna ancora gialla.**
- **Dopo raffreddamento, terminare la titolazione - il punto di fine è ora ben netto.**

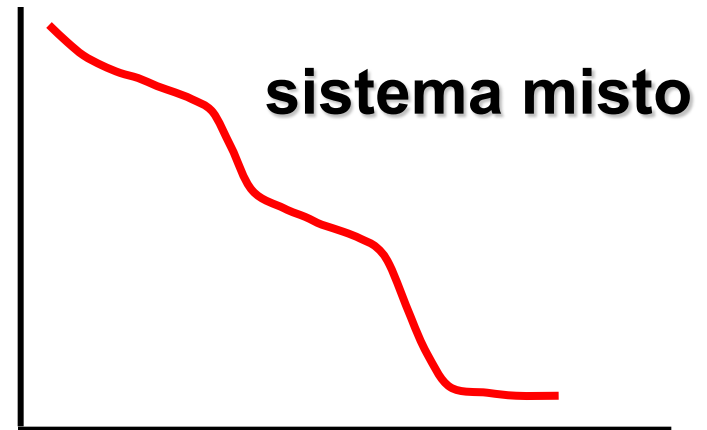
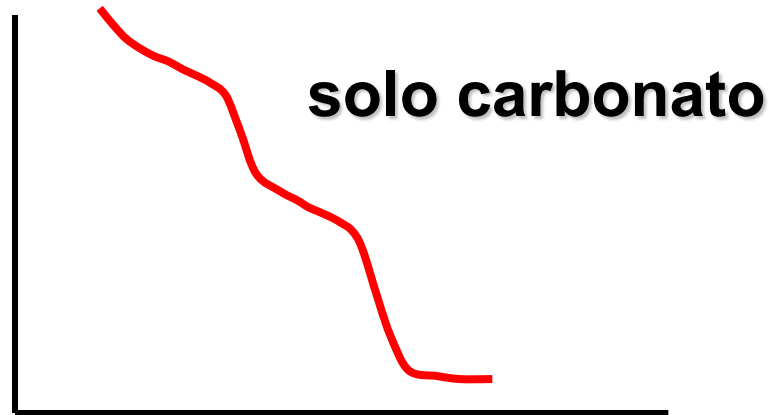


Sistemi Bicarbonato/Carbonato.

- In questo caso, i migliori risultati si ottengono impiegando una miscela di indicatori fenolftaleina/rosso di metile.
- Il punto di fine per la fenolftaleina indica il **SOLO** carbonato.
- Il punto di fine per il rosso di metile titola sia il carbonato che il bicarbonato.
- Il bicarbonato può essere dedotto per differenza.



Titolazione del Carbonato (6)





Situazioni meno Semplici

- **Cosa succede quando i valori di K non differiscono di 1000 o più?**
- **Si può ancora titolare questi composti?**
- **Che forma avranno le curve?**
- **Per prima cosa, vediamo qualitativamente l'aspetto assunto dalle curve di titolazione.**



Previsione di Curve di Titolazione

- **Un numero limitato di punti si possono stimare facilmente.**
- **A conversione del 50% di qualsiasi forma, il pH sarà relativamente vicino al valore del pK_A .**
- **Il pH del punto di equivalenza delle forme intermedie si possono stimare in base alla media dei valori di pK_A .**
- **E' inoltre facile calcolare il pH quando si è sopra titolato il campione.**



Previsione di Curve di Titolazione (2)

Si prendano in esame i seguenti due acidi:

	pK_{A1}	pK_{A2}
Solforoso	1.9	7.2
Tartarico	3.0	4.4

Si assume di partire per entrambi da 100 *ml* di soluzioni 0.10 *M* e di usare NaOH 0.10 *M* come titolante.



Previsione di Curve di Titolazione (3)

	Solforoso	Tartarico
1 ^a regione tampone	1.9	3.0
1 ^o punto di fine	4.6	3.7
2 ^a regione tampone	7.2	4.4

L'aspetto di insieme delle due curve di titolazione deve essere più o meno lo stesso.

Una variazione di circa 2 unità di pH dal 10 al 90% di titolazione - assumendo che non sussistano sovrapposizioni delle curve.



10% Sovratitolazione

La situazione è identica con i due acidi. Si deve solo tenere conto della diluizione dell'acido.

$$(10 \text{ ml} \times 0.1 \text{ M NaOH}) / 210 \text{ ml} = 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

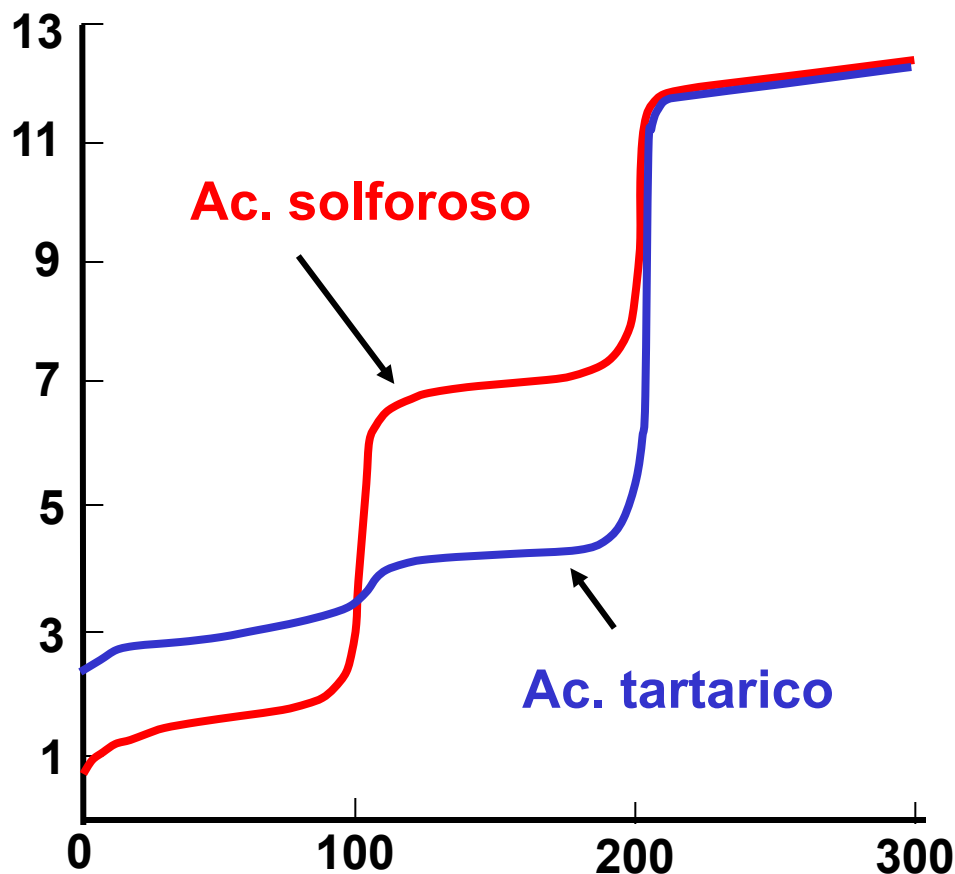
$$\text{pH} = 11.68$$

Altri valori

20%	11.96
50%	12.30
100%	12.52



Previsione di Curve di Titolazione (5)



Si nota che si ottiene ancora un 2° punto di equivalenza usabile in entrambi i casi.

Per l'acido tartarico, è difficile rivelare il 1° punto di equivalenza.



Previsione di Curve di Titolazione (6)

- **Per cui quando si lavora con acidi (o basi) diprotici quando K_2 è $< 1000 K_1$, si può solo lavorare con il punto di equivalenza finale.**
- **I risultati ottenibili sono ancora utili ma non si possono più usare sistemi misti.**
- **Lo stesso è vero se si hanno più di due gruppi titolabili.**
- **Buoni punti finali si ottengono però quando due valori di K adiacenti differiscono di 1000.**