

TITOLAZIONI

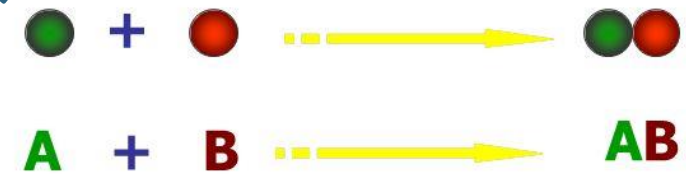
La titolazione è **una tecnica analitica (volumetrica)** che permette di conoscere la concentrazione (**TITOLO**) incognita di una soluzione mediante l'impiego di un'altra soluzione a concentrazione esattamente nota (a titolo noto).

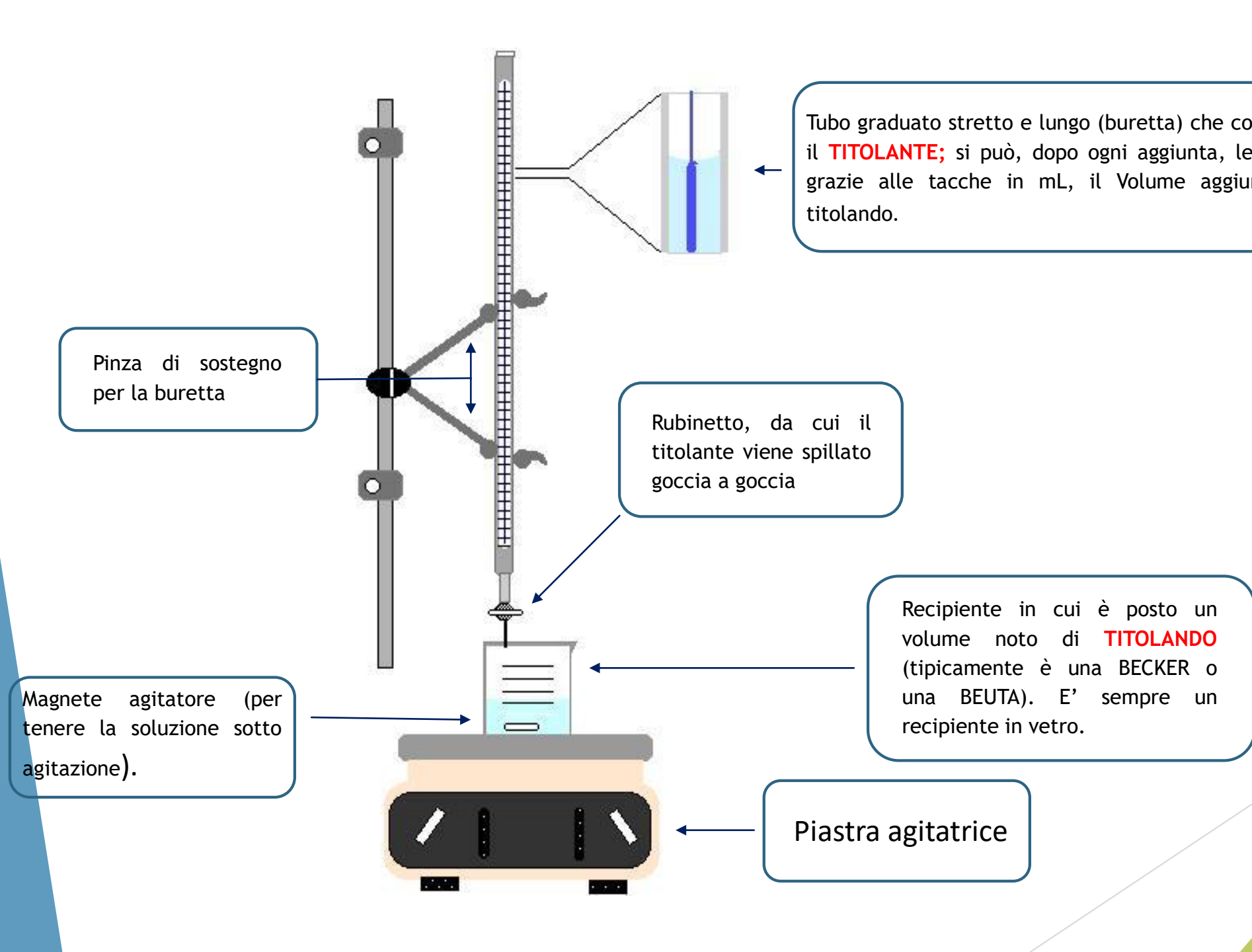
Tra la soluzione a titolo incognito e la soluzione a titolo noto **AVVIENE UNA REAZIONE**. A secondo del tipo di reazione le titolazioni si dividono in:

- **Titolazioni ACIDO -BASE;**
- Titolazioni di precipitazione;
- Titolazioni redox;
- Titolazioni complessometriche.....etc.

La sostanza il cui titolo è esattamente noto si dice **TITOLANTE**.

Quella da titolare si dice **TITOLANDO**.





Tubo graduato stretto e lungo (buretta) che contiene il **TITOLANTE**; si può, dopo ogni aggiunta, leggere, grazie alle tacche in mL, il Volume aggiunto al titolando.

Pinza di sostegno per la buretta

Rubinetto, da cui il titolante viene spillato goccia a goccia

Recipiente in cui è posto un volume noto di **TITOLANDO** (tipicamente è una BECKER o una BEUTA). E' sempre un recipiente in vetro.

Magnete agitatore (per tenere la soluzione sotto agitazione).

Piastra agitatrice



COME SI PROCEDE:

Ad un volume noto della soluzione di titolando, tenuto sotto agitazione nella beuta, si aggiunge goccia a goccia dalla buretta il titolante.

QUESTO IN UNA TITOLAZIONE ACIDO-BASE E' TIPICAMENTE UN ACIDO O BASE FORTE, CIOE' NON E' DI PER SE' SOGGETTO AD ALTRI EQUILIBRI, RAPPRESENTA COSI' IL CASO PIU' SEMPLICE

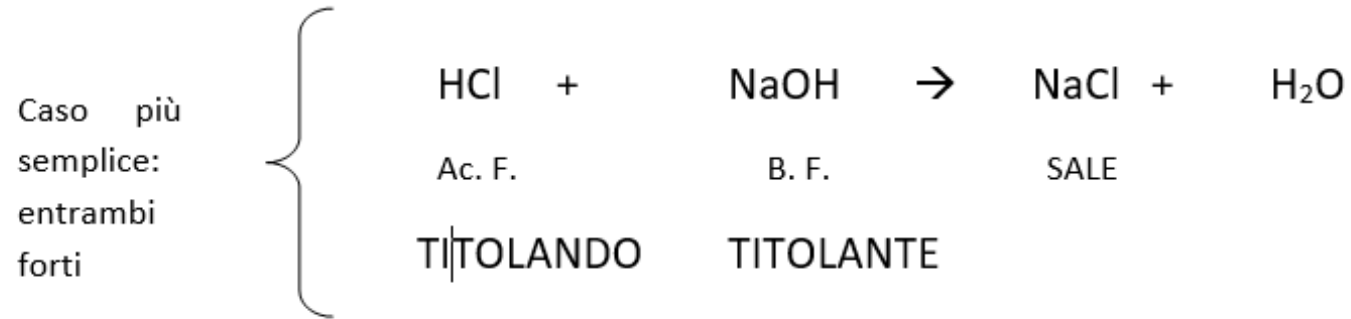
Quando si fa questo, per ogni goccia di titolante aggiunto avviene la reazione Acido - Base. Si procede ad aggiungere sino al **PUNTO EQUIVALENTE**, al quale si ha **viraggio di colore** della soluzione. Si annota il volume di titolante usato a tal punto per poter fare i calcoli che permettano di ricavare la concentrazione del titolando.

Al di là del punto equivalente si può procedere solo per raccogliere informazioni che permettano di costruire al meglio la CURVA DI TITOLAZIONE

PUNTO EQUIVALENTE: punto in cui si ha la perfetta stechiometria (equivalenza) tra titolante e titolando

TITOLAZIONE DI UN ACIDO o DI UNA BASE FORTE

Esempio: si titoli HCl con NaOH:



Per ogni goccia che aggiungiamo dalla buretta alla beuta il TITOLANDO viene consumato dal TITOLANTE e quindi il pH della soluzione nella BEUTA aumenta.

NOI SIAMO IN GRADO (v. INDICATORI) DI SEGUIRE MAN MANO LE VARIAZIONI DI pH DELLA SOLUZIONE NELLA BEUTA.

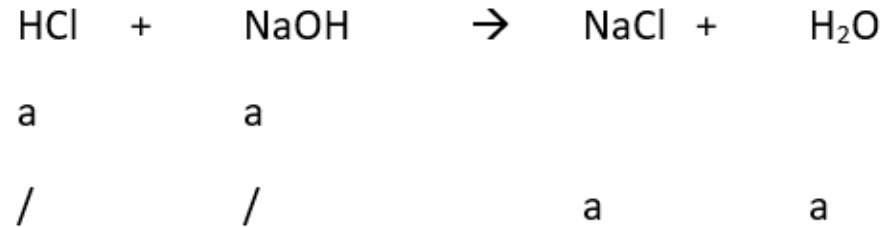
Continuiamo quindi ad aggiungere la base (il titolante) finché non raggiungiamo un punto ben preciso, quello in cui LE MOLI DI H⁺ CHE IL TITOLANDO PRODUCE SONO EGUALI ALLE MOLI DI OH⁻ CHE PRODUCE IL TITOLANTE.

Nel caso in cui sia l'acido che la base sono monovalenti, il punto equivalente si raggiunge per

moli NaOH = moli HCl

altrimenti si useranno le dovute proporzioni stechiometriche!

A questo punto:



AL P.Eq. RESTA SOLO IL SALE

In questo caso, siamo arrivati alla NEUTRALITA', perché essendo presente solo il sale, NaCl, siamo a pH = 7.

IL PUNTO EQUIVALENTE PER TITOLAZIONI

A. F. + B. F. E' SEMPRE 7.

Conoscere la concentrazione (= il titolo) della soluzione di titolando.

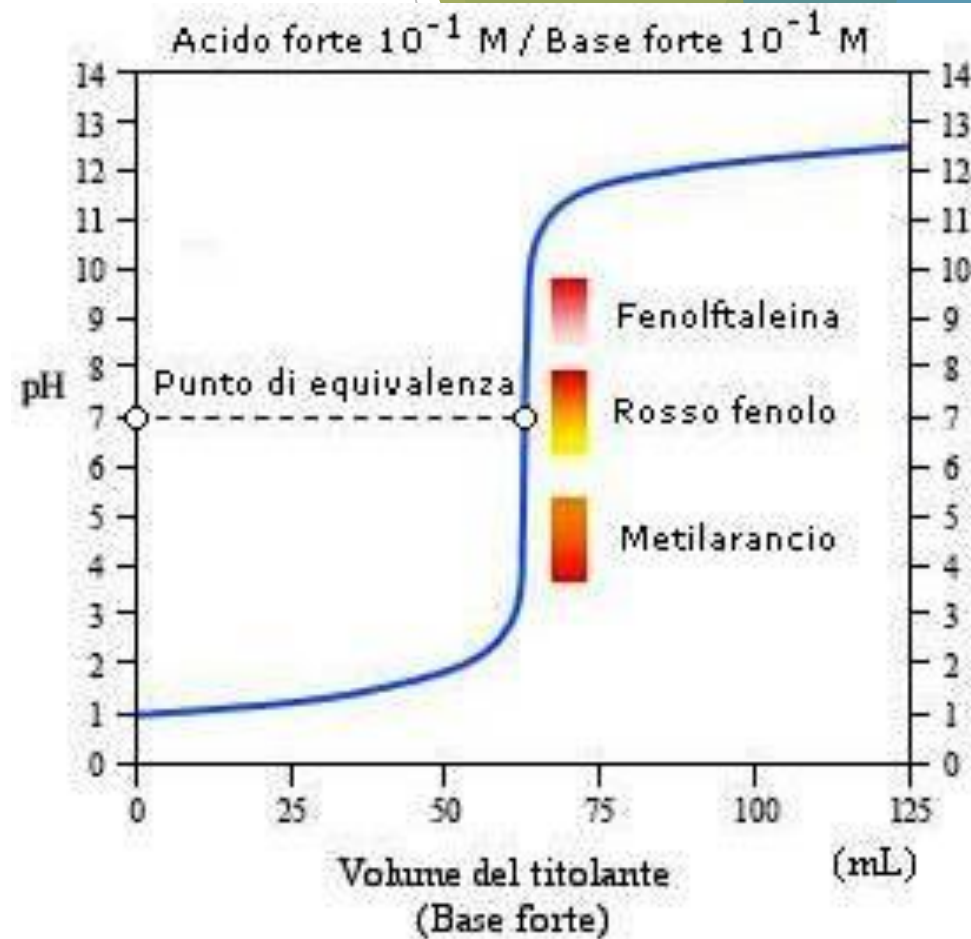
Al punto equivalente: $\text{moli}_{\text{NaOH}} = \text{moli}_{\text{HCl}}$

$$\bullet C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

nota misurata ? noto

$$\bullet C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}$$

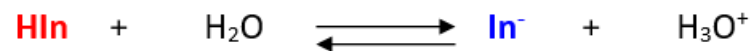
Se la titolazione viene continuata, il risultato è che si aggiunge altro NaOH ad NaCl pertanto il pH dipende solo da NaOH. Dal punto equivalente in poi $\text{pH} > 7$ e cresce sempre più per ogni successiva aggiunta di titolante.



- **COME FACCIAMO AD INDIVIDUARE IL PUNTO EQUIVALENTE?**

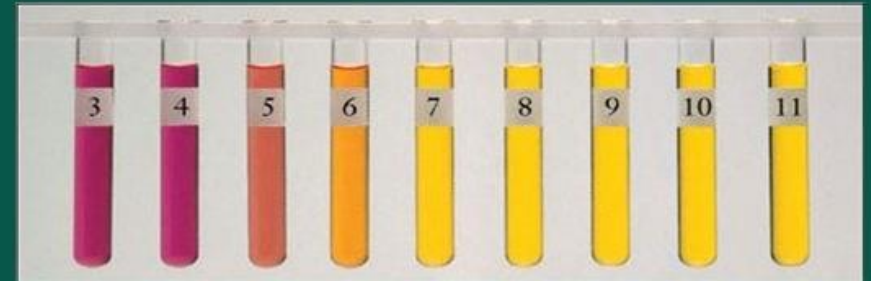
INDICATORI: sostanze bicromatiche che virano in dipendenza dal pH (il cui intervallo di viraggio dipende da una K_a ed è di circa 2 unità di pH intorno al pK_a)

Sono acidi deboli (HIn) che hanno **DIVERSO COLORE** nella forma in dissociata (HIn) rispetto a quella dissociata (In⁻).

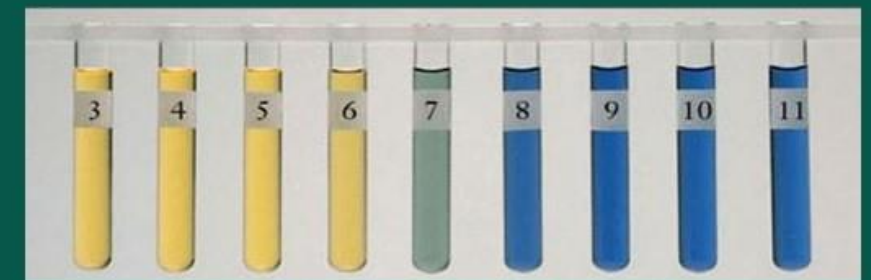


$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

La scala cromatica del pH



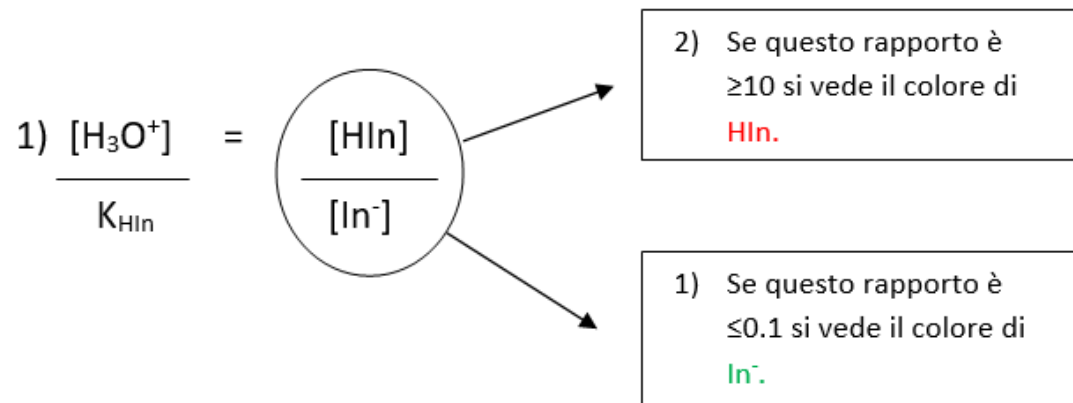
Metilarancio



Blu di bromotimolo



Fenolftaleina



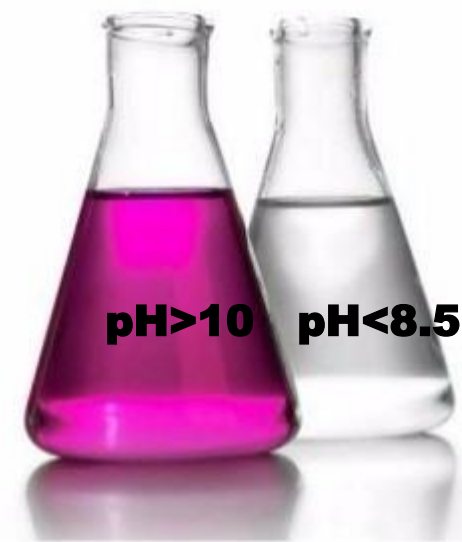
Questo è dovuto al nostro OCCHIO!

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{HIn}}} \geq 10$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{HIn}}} \geq 10; \quad \text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Log} K_{\text{HIn}} \geq 1$$

→ $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ La soluzione ha il colore di **HIn**.

fenolftaleína

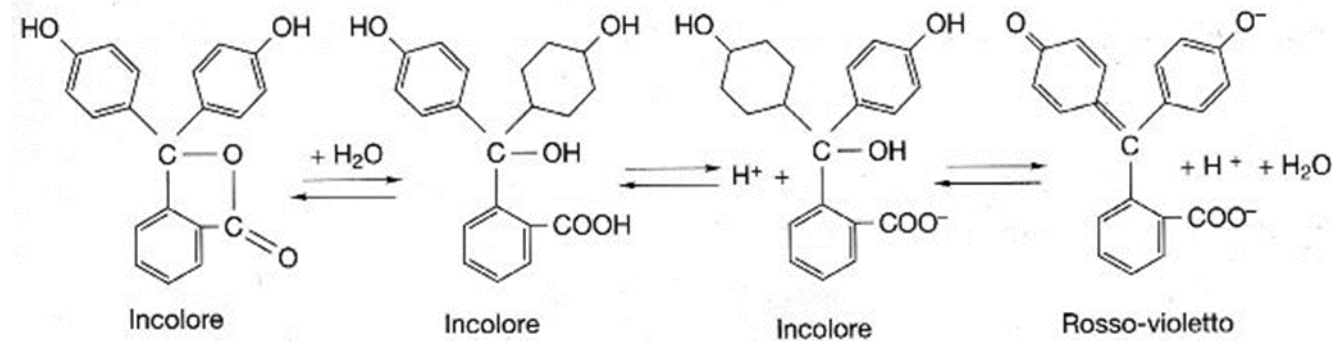


$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{HIn}}} \leq 0.1$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{HIn}}} \leq 0.1; \quad \text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Log} K_{\text{HIn}} \leq -1$$

→ $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ La soluzione ha il colore di In^- .

Fenolftaleina



- Per intervalli di pH compresi tra $\text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ il colore sarà intermedio tra quelli di HIn e In^-

L'intervallo di pH pari a:

$$pK_{HIn} - 1 \leq pH \leq pK_{HIn} + 1$$

È detto **INTERVALLO DI VIRAGGIO** cioè l'intervallo di pH nel quale avviene il cambio di colore dell'indicatore.

Esso è di 2 UNITA' di pH:

$$(pK_{HIn} + 1) - (pK_{HIn} - 1) = 2$$

L'intervallo di pH pari a $pK_{In} - 1 \leq pH \leq pK_{In} + 1$ in cui avviene il cambio di colore dell'indicatore è detto **intervallo di viraggio dell'indicatore**

Campo di viraggio : $pK_{In} - 1 \leq pH \leq pK_{In} + 1$

Ordine di grandezza : 2 unità di pH

Alcuni indicatori e loro intervallo di viraggio

indicatore	intervallo di pH	colori
Blu timolo	1.2-2.8	rosso-giallo
Arancio metile	3.2-4.4	arancio-giallo
Rosso metile	4.8-6.0	rosso-giallo
Tornasole	5.8-8.0	rosso-blu
Blu bromotimolo	6.0-7.6	giallo-blu
Rosso cresolo	7.0-8.8	giallo-rosso
Fenolftaleina	8.3-10.0	incolore-fucsia
Giallo alizarina	10.1-12.0	giallo-rosso

Ci sono anche cartine **indicatrici universali** che danno un colore per ogni pH, spesso anche con un'incertezza di pochi decimi di pH.

SCelta DELL'INDICATORE

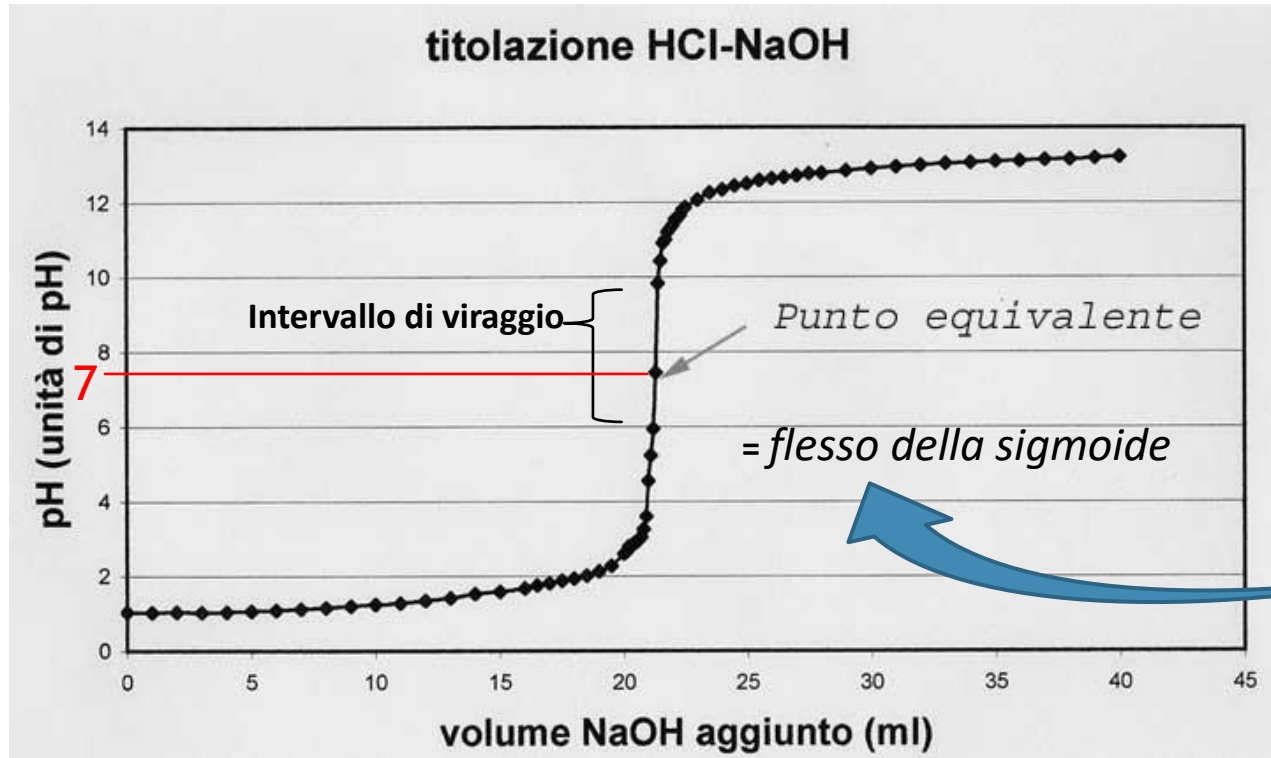


Nella scelta dell'indicatore bisogna tenere presente che il punto equivalente della Titolazione è necessario che capiti all'interno dell'intervallo di viraggio.

E' importante conoscere K_{HI_n} , poiché il valore medio dell'intervallo di pH è $\approx pK_{HI_n}$

esempio: se la titolazione avrà $(pH)_{p. eq.} \approx 5$ allora andrà bene un indicatore che abbia $K_{HI_n} \approx 10^{-5}$.

Nel caso di titolazione Acido Forte + Base Forte il salto di pH è ben netto e di varie unità di pH quindi si apprezza bene il viraggio.

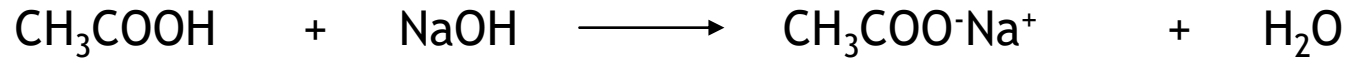


Nel giro di poche gocce di NaOH il pH compie un salto di più di 7 unità di pH →OK

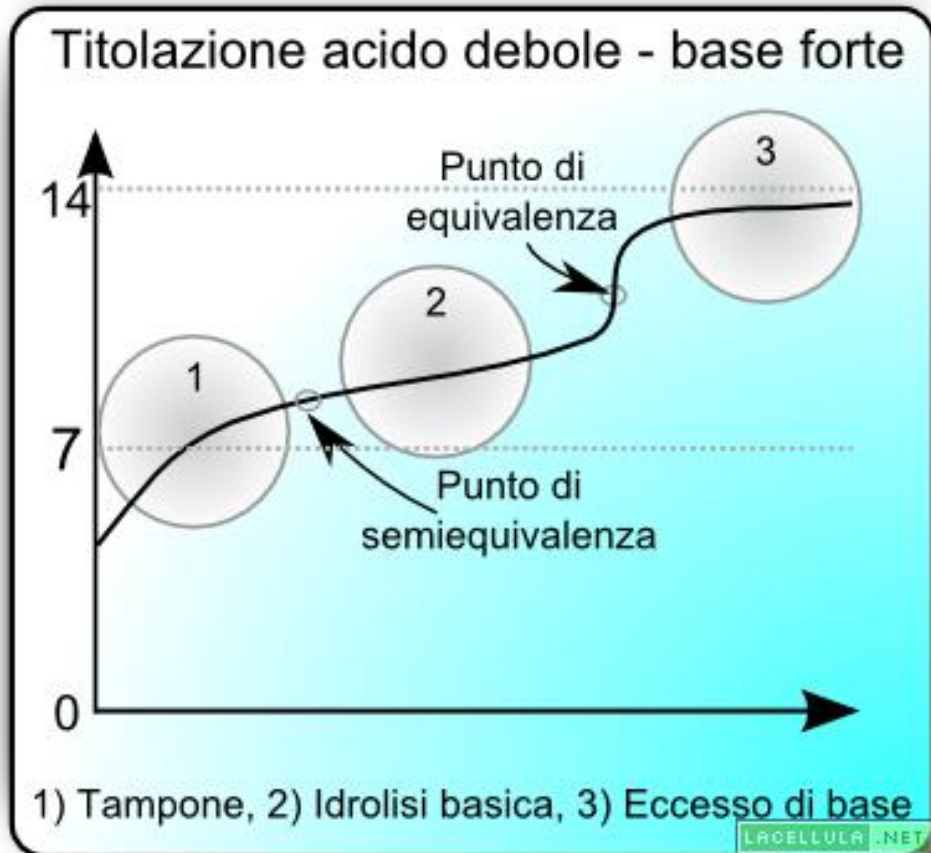
un indicatore che viri all'interno delle circa 7 unità di pH intorno al punto equivalente (pH = 7)

TITOLAZIONE DI UN ACIDO DEBOLE CON UNA BASE FORTE

ESEMPIO:



Anche qui valgono gli stessi principi, stesso modo di ricavare la concentrazione dai dati al punto equivalente:



$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

RIVEDERE!

FONDAMENTALI DIFFERENZE:

Il pH al punto equivalente è > 7 . IDROLISI BASICA!!!!

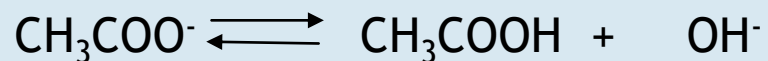
Il salto di pH è meno evidente rispetto al caso Acido Forte + Base Forte.

Ciò è dovuto al fatto che:

Nella zona prima del punto equivalente, poiché la Base Forte è IN DIFETTO rispetto all'Acido Debole si crea una soluzione tampone: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ che si oppone a successive variazioni di pH.

Al punto equivalente c'è solo il sale: $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ che da IDROLISI BASICA in CH_3COO^-

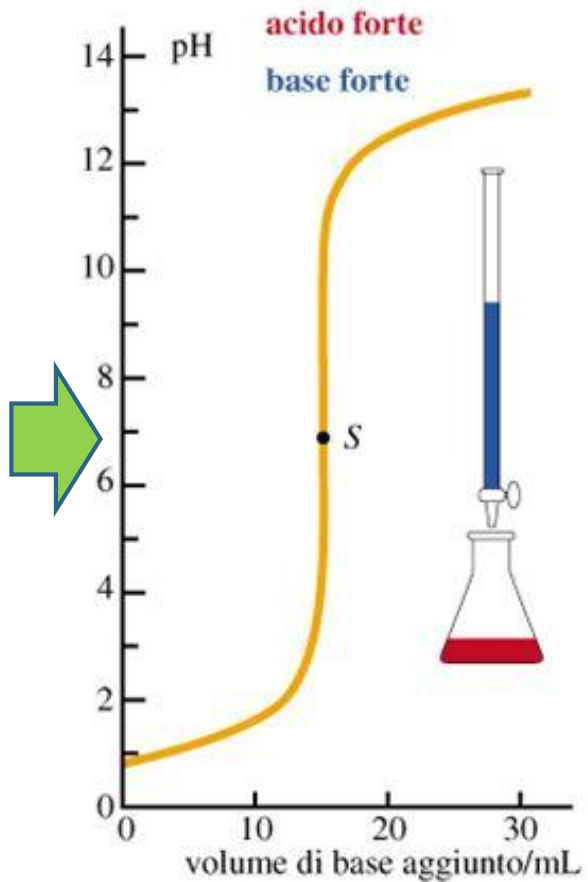
Tale idrolisi basica fa sì che il pH > 7



Dopo il punto equivalente continuiamo ad aggiungere ad una Base Debole (CH_3COO^-) una Base Forte (NaOH) cfr. ione a comune. Continuando ancora, il pH dipende praticamente solo da NaOH.

Confronto tra le curve di titolazione di un acido forte e di un acido debole

pH=7



pH>7

