

TITOLAZIONI -ACIDO -BASE

La titolazione è un metodo di analisi volumetrica (basata sulla misura di volumi) che consente di determinare la concentrazione di una soluzione a titolo incognito mediante reazione con una soluzione a titolo noto. Al variare del tipo di reazione utilizzata per la titolazione possiamo dividere i diversi metodi di analisi volumetrica) in titolazioni acido-base, redox, per precipitazione.

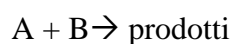
Affinché una reazione tra due sostanze A e B possa essere utilizzata per una titolazione essa deve avere alcune caratteristiche:

- deve essere quantitativa, ovvero andare a completezza, e non di equilibrio; i reagenti devono convertirsi completamente nei prodotti;
- deve essere veloce, avvenire in tempi rapidi;
- deve avere una stechiometria ben definita.

Le reazioni acido-base rispondono perfettamente a questi requisiti. Ci occuperemo in particolare delle titolazioni di soluzioni di acidi e basi monoprotici, che reagiscono quindi in rapporto 1:1.

Un volume noto (V_A), misurato esattamente, di una soluzione di un acido A avente concentrazione incognita (molarità, M_A) da determinare viene inserito nel becher. Nella buretta, lungo tubo graduato, viene introdotta la soluzione di una base B, avente concentrazione nota (M_B). In alternativa, A può essere la soluzione a titolo noto e B la soluzione a titolo incognito.

Dalla buretta la soluzione B viene aggiunta goccia a goccia alla soluzione A nel becher, ed ha luogo la reazione:



Si continua ad aggiungere B fino al punto in cui il reagente A nel becher viene completamente consumato dalla reazione con il reagente B (punto di equivalenza).

Poiché le sostanze reagiscono in rapporto molare 1:1, al punto di equivalenza il numero di moli di B aggiunti dalla buretta deve uguagliare il numero di moli di A inizialmente contenuto nel becher:

$$n_A = n_B$$

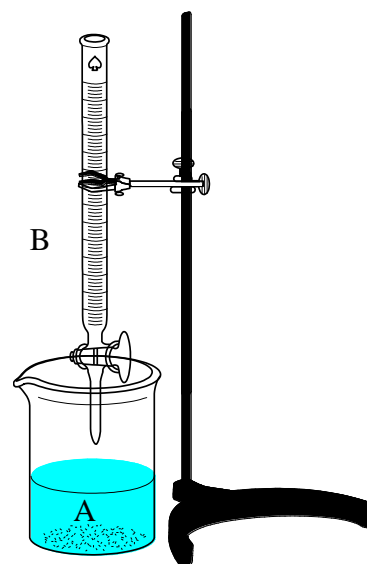
Il numero di moli contenuto in un dato volume di soluzione è dato dal prodotto tra molarità e volume:

$$n = MV$$

Pertanto, conoscendo il volume iniziale della soluzione A, misurando con la buretta il volume di soluzione B erogato e nota la molarità di una delle due soluzioni, A o B, è possibile determinare la molarità della soluzione a titolo incognito mediante l'equazione:

$$M_A V_A = M_B V_B$$

Nelle titolazioni che sfruttano una reazione acido-base per determinare la concentrazione di una soluzione si osserva una variazione progressiva di pH nel corso della titolazione. Si chiama curva di titolazione il grafico che rappresenta il pH della soluzione titolata in funzione del volume di titolante aggiunto dalla buretta.



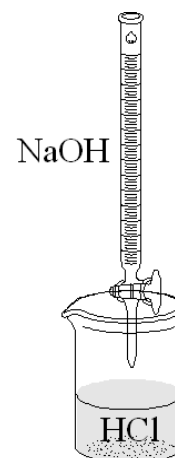
Titolazione acido forte-base forte

Immaginiamo di titolare una soluzione 0,1 M di HCl con una soluzione 0,1 M di NaOH.

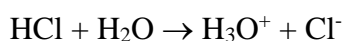
$$c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M} = M_A$$

$$c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ M} = M_B$$

Inseriamo la soluzione di idrossido di sodio nella buretta (titolante), poniamo un volume noto (V_A) di soluzione di acido cloridrico nel becher (titolato) e procediamo con la titolazione. Supponiamo di poter misurare il pH della soluzione di HCl durante lo svolgimento della titolazione (nei prossimi capitoli vedremo come è possibile farlo) e di costruire punto per punto la curva di titolazione



Prima dell'inizio della titolazione, nel becher è presente una soluzione 0,10 M di HCl, un acido monoprotico forte, totalmente dissociato, secondo la reazione:



La concentrazione di ioni H_3O^+ è quindi uguale alla concentrazione analitica dell'acido:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$$

ed il pH risulta:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,1) = 1$$

Iniziamo ad aggiungere la soluzione di NaOH dalla buretta; tra acido cloridrico ed idrossido di sodio ha luogo la reazione di neutralizzazione:

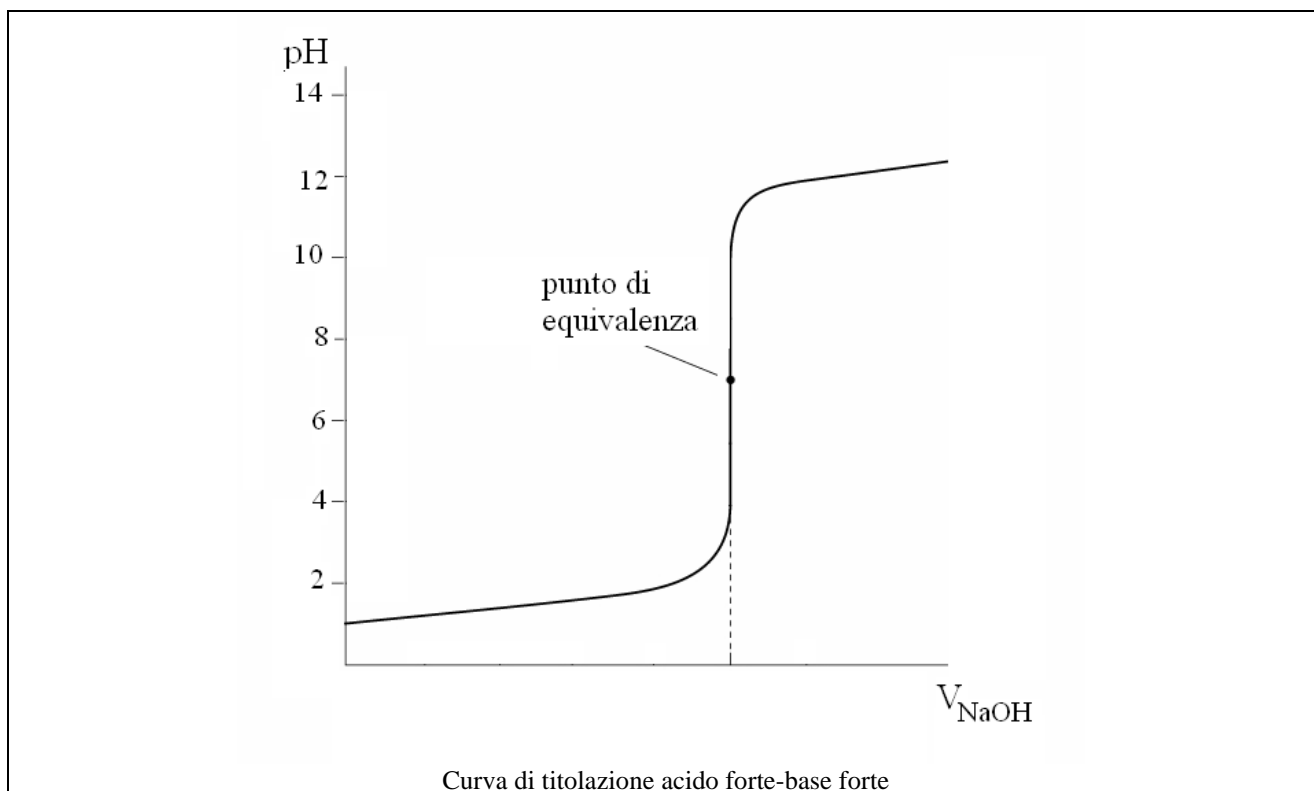


Stiamo aggiungendo una base e questo provoca un aumento del pH della soluzione; tuttavia, nella fase iniziale della titolazione, la curva di titolazione mostra una variazione di pH estremamente modesta. Infatti, una soluzione concentrata di acido forte possiede proprietà tamponanti, ovvero il suo pH non varia apprezzabilmente in seguito ad aggiunta di piccole quantità di acidi o basi.

Procedendo con le aggiunte, la concentrazione di acido cloridrico non neutralizzato dall'idrossido di sodio diminuisce sempre di più e la soluzione perde gradualmente la sua capacità tamponante.

In corrispondenza del punto di equivalenza si osserva una brusca variazione, ovvero un salto di pH, che da valori acidi si porta rapidamente a valori molto basici.

Il punto di equivalenza corrisponde al punto di massima pendenza della curva di titolazione; dal punto di vista matematico è un punto di flesso, ovvero un punto in cui la derivata prima della curva presenta un massimo e la derivata seconda si annulla. All'equivalenza tutto l'acido cloridrico è stato neutralizzato dalla base, pertanto la soluzione risulta neutra ($\text{pH}=7$).



Al punto di equivalenza il numero di moli di base aggiunta all'acido eguaglia il numero iniziale di moli di acido:

$$n_A = n_B$$

ed è possibile determinare la molarità della soluzione a titolo incognito mediante l'equazione:

$$M_A V_A = M_B V_B$$

Se si procede con le aggiunte di titolante oltre il punto di equivalenza, si osserva che, dopo il salto di pH, il pH della soluzione, tende nuovamente a stabilizzarsi intorno a valori molto basici, a causa dell'eccesso di idrossido di sodio.

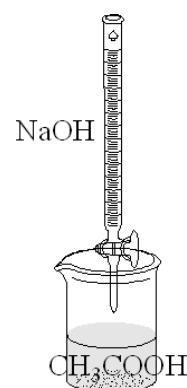
Titolazione acido debole-base forte

Supponiamo ora di titolare una soluzione circa 0,1 M di CH_3COOH , acido debole monoprotico ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) con una soluzione 0,1 M di NaOH.

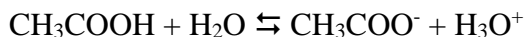
$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,10 \text{ M} = M_A = c$$

$$c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ M} = 0,1 \text{ N} = M_B$$

Inseriamo nella buretta la soluzione di idrossido di sodio (titolante), poniamo nel becher un volume noto (V_A) di soluzione di acido acetico (titolato) e procediamo con la titolazione.



Prima dell'inizio della titolazione, nel becher è presente una soluzione 0,10 M di CH₃COOH, un acido debole, parzialmente dissociato. Nota la concentrazione della soluzione e la K_a dell'acido, possiamo calcolare il pH iniziale della soluzione



$$c-x \sim c \qquad x \qquad x \qquad (c-x \cong c \text{ perché } K_a < 10^{-3} \text{ e } c > 10^{-3})$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{c}$$

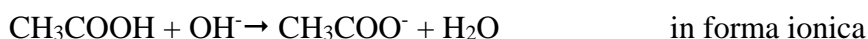
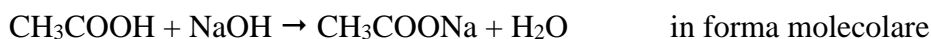
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = \sqrt{K_a \times c} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1} = 1,34 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,9$$

Osserviamo che il pH iniziale è più alto di quello registrato per la titolazione acido forte-base forte, come era prevedibile essendo l'acido acetico un acido debole.

Iniziando le aggiunte di titolante (NaOH), si osserva un iniziale aumento di pH perché l'acido acetico, a differenza dell'acido cloridrico, non è un acido forte e quindi non agisce da tampone.

Dopo l'aumento iniziale, tuttavia, proseguendo con le aggiunte di NaOH, il pH tende a stabilizzarsi. La reazione che ha luogo nella soluzione è:



Nella fase iniziale della titolazione, il numero di equivalenti di idrossido di sodio aggiunti è inferiore rispetto al numero di equivalenti di acido acetico inizialmente presenti; di conseguenza, solo una parte dell'acido acetico presente verrà convertita in acetato di sodio (CH₃COONa). Si viene quindi a formare una soluzione contenente acido acetico e acetato di sodio, un acido debole ed un suo sale con base forte, ovvero una soluzione tampone; questa è la ragione della stabilizzazione del pH.

Come è noto, il pH di una soluzione tampone può essere calcolato in base all'equazione:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_S}{c_A} \qquad \text{dove } \text{p}K_a = -\log K_a$$

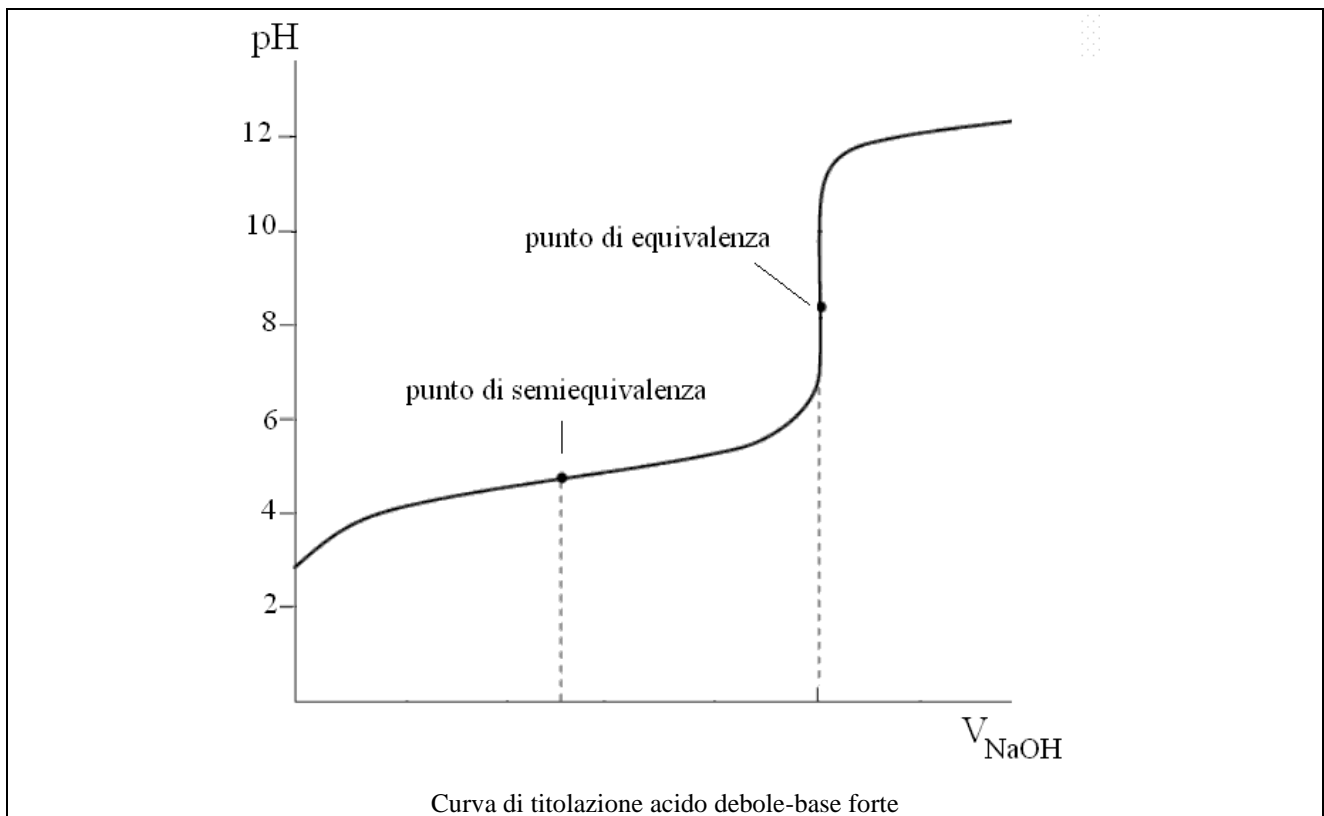
$$c_S = \text{concentrazione del sale } \text{CH}_3\text{COONa} \qquad c_A = \text{concentrazione dell'acido } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$\text{Quando } c_S = c_A \quad \text{pH} = \text{p}K_a$$

In queste condizioni la soluzione tampone ha il suo massimo potere tamponante.

Nella nostra titolazione questo si verifica quando è stato aggiunto il 50% del volume di soluzione di titolante (e quindi il 50% del numero di equivalenti) necessario per raggiungere il punto di equivalenza (punto di semiequivalenza). Al punto di semiequivalenza il 50% dell'acido acetico è stato convertito in acetato di sodio, il restante 50% non ha reagito e quindi:

$$c_S = c_A \qquad \text{pH} = \text{p}K_a = -\log \text{p}K_a = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,75$$



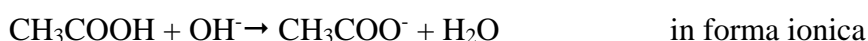
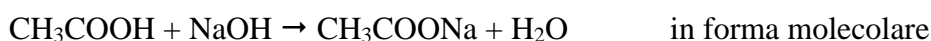
Superato il punto di semiequivalenza, continuando ad aggiungere titolante dalla buretta, la concentrazione dell'acido acetico diminuisce sempre di più mentre la concentrazione dell'acetato di sodio aumenta. In una soluzione tampone, tanto più il rapporto c_S/c_A si distanzia dall'unità ($c_S/c_A \neq 1$), tanto minore risulta il potere tamponante. Avvicinandosi al punto di equivalenza il pH inizia a crescere sempre più rapidamente.

Quale sarà il valore del pH all'equivalenza?

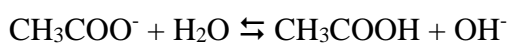
All'equivalenza il numero di moli di acido eguaglia il numero di moli di base:

$$n_A = n_B \quad M_A V_A = M_B V_B$$

Questo significa che tutto l'acido acetico è stato convertito in acetato di sodio, secondo la reazione:



La soluzione contiene esclusivamente acetato di sodio, un sale che deriva da un acido debole e da una base forte, e che pertanto in acqua subisce reazione di idrolisi basica. Lo ione acetato (base coniugata dell'acido acetico) tende a riformare il componente debole da cui deriva, secondo la reazione:



la cui costante di equilibrio è data da:

$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^{-10} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

All'equivalenza la soluzione non sarà quindi neutra, come nel caso della titolazione acido forte-base forte, ma debolmente basica.

Superato il punto di equivalenza, procedendo con l'aggiunta di idrossido di sodio, il pH tenderà a stabilizzarsi intorno a valori molto basici.

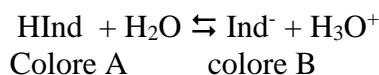
Indicatori acido-base

In una titolazione è indispensabile determinare il momento esatto in cui si verifica il punto di equivalenza, in modo di misurare il volume esatto di soluzione erogata dalla buretta all'equivalenza. Per questo è necessario che, in corrispondenza del punto di equivalenza si verifichi una brusca variazione di una qualche proprietà fisica misurabile della soluzione.

Tra le proprietà fisiche più facilmente apprezzabili c'è, ovviamente, il colore; se uno dei due reagenti (A o B) è colorato si può osservare un cambiamento cromatico nella soluzione in corrispondenza del punto di equivalenza. Se entrambi i reagenti sono incolori, si può ricorrere ad indicatori cromatici, sostanze chimiche che vengono aggiunte alla soluzione prima della titolazione e che cambiano colore in corrispondenza del punto di equivalenza della titolazione; nelle prossime pagine analizzeremo in dettaglio il funzionamento degli indicatori acido-base.

Come abbiamo visto nei capitoli precedenti, il raggiungimento del punto di equivalenza in una titolazione è sempre accompagnato da un salto di pH. Quindi il punto di equivalenza può essere evidenziato individuando il volume di titolante che corrisponde al salto di pH.

Un indicatore acido-base è un acido (o una base) debole che presenta due colori diversi a seconda che si trovi in forma indissociata o dissociata:



Quando l'indicatore si trova immerso in una soluzione a basso pH (ambiente acido) l'equilibrio è spostato verso sinistra e prevale il colore A; quando si trova in una soluzione ad alto pH (ambiente basico) l'equilibrio è spostato verso destra e prevale il colore B.

Conoscendo la costante di equilibrio dell'indicatore (K_{Ind}), è possibile calcolare il pH in corrispondenza del quale la soluzione dell'indicatore cambia colore:

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Dove $\text{p}K_{\text{Ind}} = -\log K_{\text{Ind}}$

Quando nella soluzione la concentrazione di ioni H_3O^+ è elevata ($[\text{H}_3\text{O}^+] > K_{\text{Ind}}$, soluzione acida)

$[\text{H}_3\text{O}^+] > K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_{\text{Ind}} \Rightarrow [\text{HInd}] > [\text{Ind}^-] \Rightarrow$ prevale il colore A

Quando nella soluzione la concentrazione di ioni H_3O^+ è bassa ($[\text{H}_3\text{O}^+] < K_{\text{Ind}}$, soluzione basica)

$[\text{H}_3\text{O}^+] < K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_{\text{Ind}} \Rightarrow [\text{HInd}] < [\text{Ind}^-] \Rightarrow$ prevale il colore B

Quando la concentrazione di ioni H_3O^+ uguaglia la K_{Ind}

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \Rightarrow [\text{HInd}] = [\text{Ind}^-] \Rightarrow$ la soluzione cambia colore (viraggio).

In realtà perché l'occhio umano veda una netta prevalenza del colore A (o rispettivamente B), bisogna che il rapporto fra le concentrazioni della forma indissociata e dissociata sia pari a 10 (rispettivamente a 1/10):

$[\text{HInd}] = 10[\text{Ind}^-] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10K_{\text{Ind}} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - 1 \quad \text{colore A}$

$[\text{Ind}^-] = 10[\text{HInd}] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = (1/10)K_{\text{Ind}} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + 1 \quad \text{colore B}$

Il cambiamento cromatico si osserva quindi quando il pH passa da un valore pari a $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - 1$ (colore A) ad un valore pari a $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + 1$ (colore B); più che un punto di viraggio, corrispondente ad un valore esatto di pH, l'occhio umano può percepire un intervallo di viraggio:

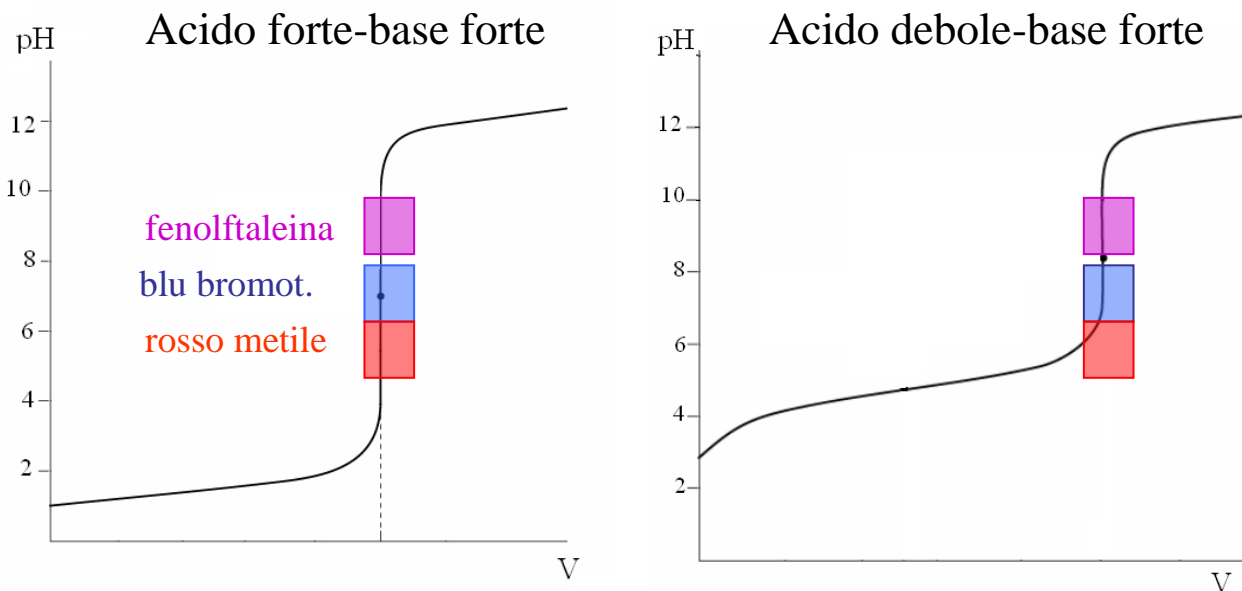
$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$ intervallo di viraggio

La tabella alla pagina che segue riporta il valore di pK_{Ind} dei più comuni indicatori acido-base, il loro intervallo di viraggio ed il colore delle forme indissociata e dissociata.

Indicatore	pK_{Ind}	Intervallo di viraggio	colore A	colore B
metilarancio	3,7	3,1 – 4,4	rosso	giallo
rosso metile	5,1	4,4 – 6,2	rosso	giallo
blu di bromotimolo	7,0	6,2 – 7,6	giallo	blu
rosso fenolo	7,9	6,4 – 8,0	giallo	rosso
fenolftaleina	9,4	8,0 – 10,0	incolore	viola

Abbiamo visto che, in corrispondenza del punto di equivalenza, per una titolazione acido-base si osserva un brusco salto di pH; se l'intervallo di viraggio di un indicatore cade all'interno del salto di pH della titolazione, ovvero se il suo pH di viraggio è il più possibile vicino al pH di equivalenza della titolazione, è possibile usare quell'indicatore per evidenziare il punto di equivalenza della titolazione.

Immaginiamo ad es. di aggiungere qualche goccia dell'indicatore blu di bromotimolo ad una soluzione 0,1 M di HCl che viene titolata con NaOH (titolazione acido forte- base forte). All'inizio della titolazione, la soluzione sarà di colore giallo, corrispondente alla forma indissociata dell'indicatore; al punto di equivalenza, come mostrato in figura, si verifica il salto del pH, che passa rapidamente da molto acido a molto basico, e l'indicatore cambia colore. Il pK_{Ind} del blu di bromotimolo coincide perfettamente con il pH della soluzione all'equivalenza (7); tuttavia il salto di pH per questa titolazione è talmente ampio (vedi figura) che anche altri indicatori quali il rosso metile ($pK_{Ind}=5,1$) e la fenolftaleina ($pK_{Ind}=9,4$) possono essere utilizzati senza comportare errori nella determinazione del punto di equivalenza.



Per la titolazione acido debole-base forte ($CH_3COOH/NaOH$), mostrata a destra, il pH all'equivalenza risulta più basico e il salto di pH più modesto che per la titolazione acido forte-base forte; la scelta dell'indicatore sarà di conseguenza più limitata. Sia il blu di bromotimolo che la fenolftaleina hanno un punto di viraggio prossimo al pH di equivalenza della soluzione, mentre il rosso metile ha un punto di viraggio che cade leggermente al di fuori del salto di pH e pertanto il suo utilizzo in questa titolazione potrebbe comportare un errore nella determinazione del punto di equivalenza.

POTENZIOMETRIA

La potenziometria è una tecnica analitica che consente di determinare la concentrazione di un analita (specie chimica da analizzare) misurando la forza elettromotrice di una pila.

La pila deve essere costituita da due elettrodi avente una funzione differente:

- l'elettrodo di riferimento, che eroga un potenziale fisso e costante;
- l'elettrodo di misura, il cui potenziale dipende esclusivamente dalla concentrazione dell'analita.

La forza elettromotrice di una pila è data dalla differenza di potenziale tra due elettrodi:

$$E_{pila} = E^+ - E^- = E_{mis} - E_{ref}$$

Se il potenziale dell'elettrodo di riferimento si mantiene costante e il potenziale dell'elettrodo di misura dipende solo dalla concentrazione dell'analita, la forza elettromotrice della pila varia esclusivamente in funzione della concentrazione dell'analita da determinare.

Elettrodo di riferimento

Un elettrodo di riferimento deve erogare un potenziale fisso e costante, a temperatura costante; gli elettrodi che meglio possono assolvere questa funzione sono quelli cosiddetti di seconda specie.

Un elettrodo di seconda specie è costituito da un filo metallico (es. Ag) in presenza di un sale poco solubile del metallo (es. AgCl) immerso in una soluzione satura di un sale solubile avente l'anione a comune con il sale poco solubile (es. KCl).

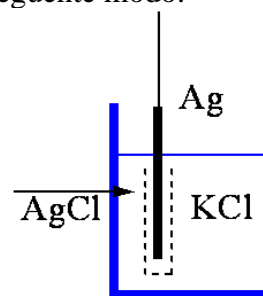
L'elettrodo ad argento cloruro d'argento può essere schematizzato nel seguente modo:



Nell'elettrodo ha luogo la seguente semireazione: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$

Cui corrisponde, in base all'equazione di Nernst, il potenziale redox:

$$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX}}{a_{RED}} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \log [Ag^+]$$



La concentrazione dello ione argento in soluzione è determinata dall'equilibrio di solubilità del cloruro di argento:



In presenza di una soluzione satura di KCl, la concentrazione dello ione cloruro può essere considerata costante, mentre la concentrazione dello ione argento sarà data da:

$$[Ag^+] = K_{PS} / [Cl^-]$$

Possiamo quindi calcolare il potenziale dell'elettrodo:

$$\begin{aligned} E_{Ag^+/Ag} &= E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \log [Ag^+] = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \log \frac{K_{PS}}{[Cl^-]} = \\ &= E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \log K_{PS} - 0,059 \log [Cl^-] = E^0_{AgCl/Ag} - 0,059 \log [Cl^-] \end{aligned}$$

$$\text{Dove } E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \log K_{PS}$$

Vediamo quindi che il potenziale dell'elettrodo dipende esclusivamente dalla concentrazione dello ione cloruro:

$$E_{ref} = E^0_{AgCl/Ag} - 0,059 \log [Cl^-]$$

Essendo la concentrazione dello ione cloruro costante in una soluzione satura di KCl, il potenziale dell'elettrodo si mantiene costante, come richiesto per un elettrodo di riferimento.

Elettrodo di misura: l'elettrodo a vetro

Gli elettrodi di misura devono erogare un potenziale dipendente esclusivamente dalla concentrazione della specie chimica da determinare (oltre che naturalmente dalla temperatura). Tra i dispositivi più comunemente usati come elettrodi di misura ci sono gli elettrodi a membrana, nei quali l'elemento sensibile è costituito da una membrana scambiatrice sensibile alla concentrazione della specie chimica da determinare. Il più comune e semplice elettrodo a membrana è l'elettrodo a vetro, utilizzato per determinare la concentrazione idrogenionica, ovvero il pH delle soluzioni.

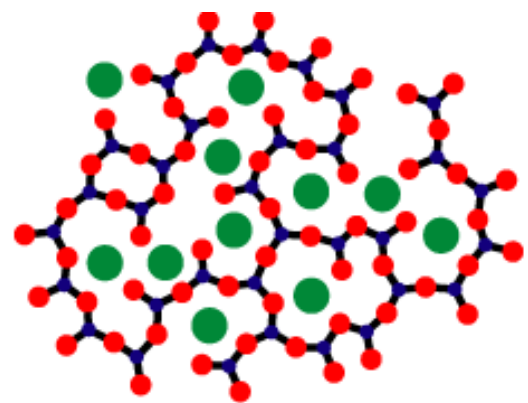
In linea di principio, per determinare il pH di una soluzione potrebbe essere impiegato l'elettrodo ad idrogeno (vedi testo di chimica generale), che tuttavia risulta poco pratico da utilizzare (richiede l'utilizzo di una bombola di idrogeno, gas infiammabile); l'elettrodo a vetro risulta molto più semplice da usare e perciò viene universalmente utilizzato per misurare il pH.

Nell'elettrodo a vetro l'elemento sensibile è costituito da una membrana di vetro; il vetro è un solido amorfo, che si forma da una miscela di silice (SiO_2) e di ossidi metallici fusi. La struttura del vetro è costituita da una rete di tetraedri SiO_4 uniti per i vertici, nella quale ogni atomo di silicio è legato a quattro atomi di ossigeno ed ogni ossigeno a due atomi di silicio. La rete presenta dei difetti (es. atomi di ossigeno legati ad un solo atomo di silicio e quindi carichi negativamente) e negli interstizi trovano posto i cationi metallici che bilanciano le cariche.

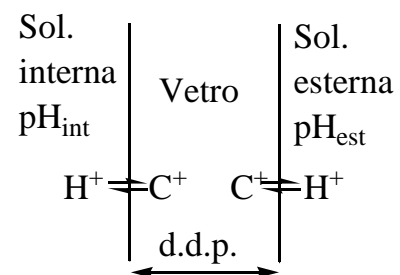
Nei vetri usati per preparare le membrane per elettrodi a vetro sono presenti cationi metallici monovalenti (es. Li^+ , Na^+), che sono mobili. Quando la membrana è idratata i cationi sono responsabili della conduzione elettrica all'interno della membrana stessa.

Quando la membrana vetrosa è a contatto con una soluzione acquosa, all'interfaccia tra superficie e soluzione avviene uno scambio tra i cationi contenuti nel vetro e i protoni contenuti nella soluzione.

Immaginiamo di avere una membrana vetrosa a forma di bulbo. Se le due superfici della membrana scambiatrice sono a contatto con due soluzioni (interna ed esterna al bulbo) aventi diversa concentrazione idrogenionica, ovvero diverso pH, lo scambio fra cationi monovalenti del vetro (C^+) e ioni idrogeno della soluzione (H^+) avviene in misura diversa alle due interfacce. Attraverso la membrana vetrosa si viene quindi a stabilire una differenza di potenziale, detta potenziale di membrana (E_{memb}), che dipende dalla differenza di pH tra le soluzioni interna ed esterna.



• Si • O ● C^+



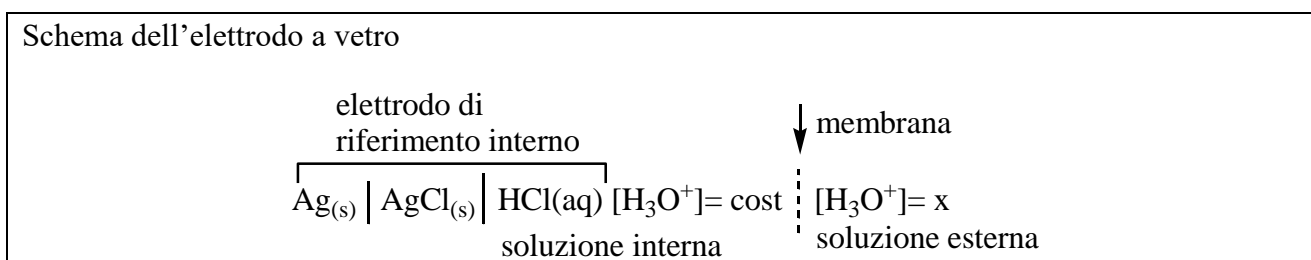
C^+ = catione monovalente

$$E_{\text{memb}} = 0,059 \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{int}}} = 0,059 \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}} - 0,059 \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{int}} = -0,059(\text{pH}_{\text{est}} - \text{pH}_{\text{int}})$$

$$E_{\text{memb}} = -0,059 \Delta \text{pH}$$

Se il pH della soluzione interna è noto e costante, il potenziale di membrana viene a dipendere esclusivamente dal pH della soluzione esterna; questo significa che misurando il potenziale di membrana è possibile determinare il pH di una soluzione incognita.

In un elettrodo a vetro la membrana vetrosa scambiatrice viene inserita in un semielemento galvanico redox, ovvero interfacciata con un elettrodo avente potenziale noto, un elettrodo ad argento/cloruro d'argento (elettrodo di riferimento interno).



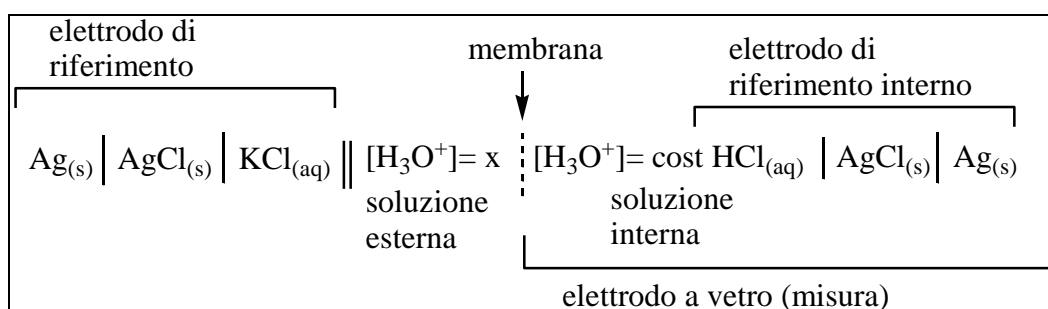
All'interno del bulbo di vetro si trova una soluzione a concentrazione nota di acido cloridrico saturata di cloruro di argento, in cui è immerso un filo d'argento. La soluzione di HCl svolge una duplice funzione:

- mantiene il pH costante, fungendo da tampone;
- mantiene costante la concentrazione di ioni cloruro, tenendo quindi fisso il potenziale dell'elettrodo ad argento/cloruro d'argento.

Il potenziale dell'elettrodo a vetro è dato dalla somma del potenziale dell'elettrodo di riferimento interno e del potenziale di membrana e, poiché il primo ha un valore noto e costante, viene a dipendere esclusivamente dal secondo. Quando la membrana scambiatrice viene messa a contatto con una soluzione di cui si vuole determinare il pH, la differenza di potenziale che si stabilisce attraverso la membrana dipende dalla differenza di pH tra soluzioni interna ed esterna; poiché la soluzione interna ha pH costante, il potenziale di membrana, e quindi il potenziale dell'elettrodo a vetro, dipende esclusivamente dal pH della soluzione esterna.

Il pHmetro

Com'è noto non è possibile misurare il potenziale di un singolo elettrodo ma solo la differenza di potenziale tra due elettrodi. Accoppiando un elettrodo a vetro (elettrodo di misura), con un elettrodo ad argento/cloruro d'argento (elettrodo di riferimento) si ottiene la seguente pila (pHmetro):



La forza elettromotrice (f.e.m.) della pila (E_{pila}) è data da:

$$E_{pila} = E_{mis} - E_{ref}$$

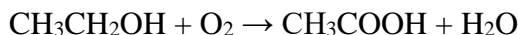
Poiché il potenziale dell'elettrodo di riferimento (E_{ref}) ha un valore costante, la f.e.m. della pila dipende esclusivamente dal potenziale dell'elettrodo di misura, l'elettrodo a vetro, che a sua volta dipende esclusivamente dal pH della soluzione incognita.

Misurando la f.e.m. della pila, attraverso un potenziometro, è quindi possibile determinare il pH della soluzione incognita.

Esperienza N° 1 Titolazione dell'acidità dell'aceto con idrossido di sodio.

Scopo dell'esperienza è determinare la concentrazione dell'acido acetico nell'aceto di vino bianco mediante titolazione con una soluzione di idrossido di sodio.

Viene definito aceto il liquido acido che è ottenuto grazie all'azione di batteri del genere *Acetobacter* che, in presenza di ossigeno, ossidano l'etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) contenuto nel vino e in altre bevande alcoliche, trasformandolo in acido acetico (CH_3COOH) attraverso la reazione:

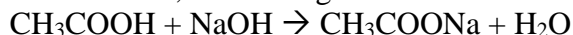


L'idrossido di sodio, comunemente noto come soda caustica, è una delle basi più frequentemente utilizzate in chimica.

La titolazione è un metodo di analisi volumetrica (basata sulla misura di volumi) che consente di determinare la concentrazione di una soluzione a titolo (=concentrazione) incognito mediante reazione con una soluzione a titolo noto.

Nella buretta, lungo tubo graduato, viene introdotta una soluzione della base NaOH avente concentrazione nota (M_B). Un volume noto (V_A), misurato esattamente, di aceto viene inserito nel becher.

Dalla buretta, la soluzione di NaOH viene aggiunta goccia a goccia alla soluzione di aceto nel becher, dando luogo alla reazione di neutralizzazione:



Si continua ad aggiungere la soluzione di NaOH fino quando tutto l'acido acetico contenuto nel becher viene completamente consumato dalla reazione con la soda (punto di equivalenza). A quel punto si registra il volume di NaOH aggiunto dalla buretta (V_B).

Al punto di equivalenza, il numero di moli di NaOH aggiunte dalla buretta (n_B) uguaglia il numero di moli di acido acetico (n_A) inizialmente contenute nel becher.

$$n_A = n_B$$

Poiché il numero di moli contenuto in una soluzione è dato dal prodotto $n = MV$

Si ha:
$$M_A V_A = M_B V_B \quad \Leftrightarrow \quad M_A = \frac{M_B V_B}{V_A}$$

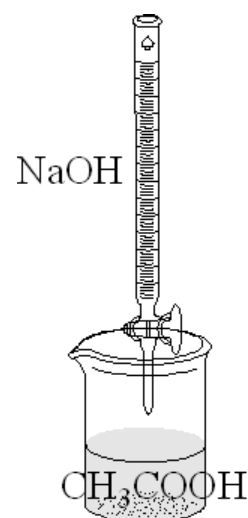
Questa equazione permette di calcolare la concentrazione dell'acido acetico nell'aceto (M_A), conoscendo la concentrazione della soluzione di NaOH (M_B), il suo volume (V_B) letto sulla buretta ed il volume di aceto inizialmente posto nel becher (V_A).

Il raggiungimento del punto di equivalenza viene messo in evidenza tramite l'indicatore fenolftaleina, che viene aggiunto al campione di aceto all'inizio della titolazione.

La fenolftaleina è un indicatore acido-base, che presenta due colorazioni diverse, rispettivamente incolore o violetta, a seconda che si trovi in una soluzione acida o basica.

All'inizio della titolazione, il pH della soluzione nel becher è acido e la fenolftaleina è nella sua forma incolore. Il raggiungimento del punto di equivalenza è accompagnato da un rapido aumento del pH della soluzione, che da acido diventa basico, facendo cambiare colorazione alla fenolftaleina, da incolore a viola (viraggio).

Tanto più pallida sarà la colorazione della soluzione dopo il viraggio, tanto più precisa la misura del volume di base necessario per raggiungere l'equivalenza.



Strumentazione

- portaburette con pinza a ragno
- buretta da 50 ml (0,1 ml)
- 2 becher da 250 ml
- cilindro graduato da 100 ml
- imbuto
- pipetta pasteur con tettarella
- spruzzetta
- bacchetta di vetro

Materiali

- Aceto bianco (3 campioni in becher da 100 ml)
- soluzione 0,10 M di NaOH in beuta da 250 ml
- soluzione di fenolftaleina

Procedimento

Titolazione

- Versare la soluzione di NaOH nella buretta usando l'imbuto.
- Lavare più volte con la stessa soluzione le pareti della buretta ("avvinamento"). Avere cura di eliminare le bolle d'aria.
- Porre la buretta nel portaburette e procedere all'azzeramento, facendo coincidere la tacca dello zero con il menisco della soluzione. Evitare l'errore di parallasse ponendosi alla stessa altezza del punto di lettura.
- Aggiungere nel becher, che già contiene 2 ml di aceto, due gocce di fenolftaleina e 20 ml di acqua distillata, misurati con il cilindro graduato.
- Collocare il becher al di sotto della buretta, in modo che la punta del rubinetto sia prossima alla parete del becher, e disti poco più di un centimetro dalla superficie libera della soluzione.
- Iniziare l'aggiunta del titolante, goccia a goccia, agitando delicatamente la soluzione nel becher.
- Nella prima parte della titolazione non si osserverà alcuna colorazione. Poi, man mano, nel punto di caduta delle gocce, si andrà formando una colorazione rosa-lilla. Procedendo ancora, l'agitazione non sarà sufficiente ad evitare una momentanea colorazione locale. Ciò segnala che il punto di fine titolazione si sta avvicinando, ed è quindi necessario rallentare la velocità di erogazione dalla buretta.
- Quando l'aggiunta di una goccia colora la soluzione per almeno quaranta secondi, leggere il volume di titolante impiegato; questo è il punto di fine titolazione.
- Ripetere la titolazione tre volte, verificando che tra i volumi di titolante richiesti nelle differenti titolazioni ci sia una discrepanza piccola e compatibile con l'errore sperimentale presumibile.
- Calcolare la concentrazione molare dell'acido acetico nell'aceto e convertirla in percentuale in peso, considerando la densità dell'aceto bianco pari a 1,02 g/ml.

Esperienza N° 2 Misure di pH

2a. Misura del pH di alcune soluzioni

Nella prima parte dell'esperienza il pHmetro verrà usato per misurare il pH di alcune soluzioni e confrontare i valori misurati con quelli calcolati

Il **pHmetro** è una sonda per misurazioni di pH il cui elemento sensibile è costituito da una membrana di vetro; il vetro è un solido amorfo, formato da una miscela di silice (SiO_2) e di ossidi metallici fusi. Il vetro presenta una struttura reticolare, con molti difetti; negli interstizi della rete vetrosa trovano posto i cationi metallici monovalenti (es. Li^+ , Na^+), che sono mobili. Quando la membrana è idratata i cationi sono responsabili della conduzione elettrica all'interno della membrana stessa.

Quando la membrana è a contatto con una soluzione acquosa, all'interfaccia tra superficie e soluzione avviene uno scambio tra i cationi contenuti nel vetro e i protoni contenuti nella soluzione. Se le due superfici della membrana sono a contatto con due soluzioni aventi diverso pH, lo scambio fra cationi monovalenti del vetro (C^+) e ioni idrogeno della soluzione (H^+) avviene in misura diversa alle due interfacce. Attraverso la membrana si viene quindi a stabilire una differenza di potenziale, detta potenziale di membrana, che dipende dalla differenza di pH tra le soluzioni interna ed esterna. Il potenziale di membrana viene misurato dallo strumento e convertito in unità di pH.

Procedimento

Gli studenti dovranno misurare il pH di alcune soluzioni con il pHmetro, registrare i valori ottenuti e confrontarli con i corrispondenti valori calcolati.

Le misure verranno effettuate immergendo il pHmetro nella soluzione da analizzare e leggendo il valore di pH sul display.

Dopo ogni misura è necessario avere cura di pulire con acqua distillata la membrana di vetro del pHmetro, per non inquinare le soluzioni da analizzare.

	Acqua distillata	Soluzione 0,1 M HCl	Soluzione 0,1 M NaOH	Soluzione 0,1 M CH_3COOH	Soluzione 0,1 M CH_3COONa
pH misurato					
pH calcolato					

2b. Preparazione di una soluzione tampone e verifica del potere tamponante.

Gli studenti dovranno preparare una soluzione tampone, formata da un acido debole (acido acetico, CH_3COOH , $K_a=1,8 \times 10^{-5}$) e da un suo sale con base forte (acetato di sodio, CH_3COONa).

Dovranno misurare il pH della soluzione tampone così preparata confrontandolo con quello calcolato e verificarne la capacità tamponante, ovvero la capacità della soluzione tampone di opporsi a variazioni di pH che potrebbero derivare dall'aggiunta di acidi o di basi.

Procedimento

- Preparare in un becher da 250 ml la soluzione tampone, mescolando le seguenti soluzioni:
10 ml di CH_3COOH 0,10 M + 10 ml di CH_3COONa 0,10 M + 80 ml di acqua distillata.
I volumi delle due soluzioni 0,1 M (CH_3COOH e CH_3COONa) devono essere misurati con la pipetta graduata da 10 ml ed il volume di acqua distillata con il cilindro graduato. Per prelevare le soluzioni con la pipetta, servirsi della propipetta utilizzando la rotella per prelevare ed erogare il liquido. Misurare il pH della soluzione e confrontarlo con il valore calcolato.
- Dividere la soluzione in due porzioni ciascuna da 50 ml usando il cilindro. Ad una porzione si aggiungono 2 ml di HCl 0,1 M, ed alla seconda porzione 2 ml di NaOH 0,1 M, misurati con la pipetta tarata da 2 ml. Misurare quindi il pH delle due soluzioni.
- Trasferire 100 ml di acqua distillata in un becher da 250 ml e misurare il pH. Dividere poi i 100 ml di acqua distillata in due porzioni da 50 ml ciascuna usando il cilindro. Ad una porzione si aggiungono 2 ml di HCl 0,1 M, ed alla seconda porzione 2 ml di NaOH 0,1 M, misurati con la pipetta graduata. Misurare quindi il pH delle due soluzioni.

Materiali

- acqua distillata
- HCl soluzione 0,1 M
- NaOH soluzione 0,1 M
- CH_3COOH soluzione 0,1 M
- CH_3COONa soluzione 0,1 M

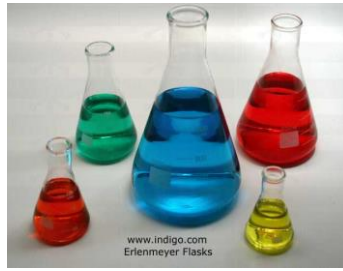
Strumentazione

- pHmetro
- 3 becher da 250 ml
- 7 becher da 50 ml
- cilindro graduato da 100 ml
- pipetta tarata da 2 ml
- pipetta tarata da 10 ml
- 1 propipetta
- 1 pipetta pasteur con tettarella
- 1 spruzzetta

Vetreteria da laboratorio



Becher

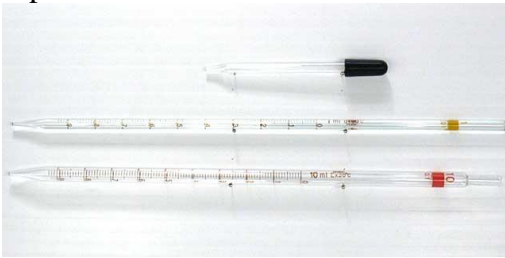


Beute



Matracci

Pipetta Pasteur ↓



Pipette graduate



Pipette tarate



↑ Propipetta



↑ Rotella per prelevare ed erogare

Pinza a ragno →

Buretta →



cilindri graduati



Spruzzetta