

- Laboratorio di Chimica

1

Misure di pH e titolazione acido-base con metodo potenziometrico

PAS A.A. 2013-14

Obiettivi

2

- Uso di un pH-metro per la misura del pH
- Titolazione acido-base:
 - costruzione della curva di titolazione e determinazione grafica del punto equivalente
 - determinazione della concentrazione di una soluzione incognita di acido
 - determinazione della costante di equilibrio K_a di un acido debole
- Preparazione di una soluzione tampone

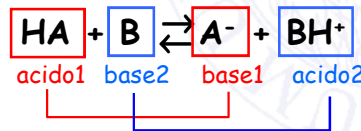
Titolazione acido-base

3

Determinazione della quantità di acido (o base) presente in una soluzione (**titolato**) misurando il volume di soluzione a concentrazione nota di base (o acido), **titolante**, necessario per raggiungere la **neutralizzazione** completa

Una **reazione acido-base** è una reazione di trasferimento protonico (teoria di Bronsted e Lowry):
acido è un donatore di H^+ e la base è un accettore di H^+

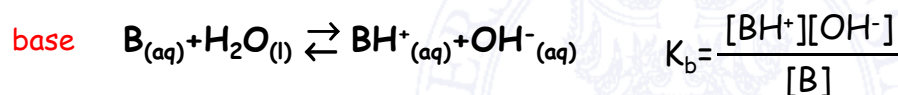
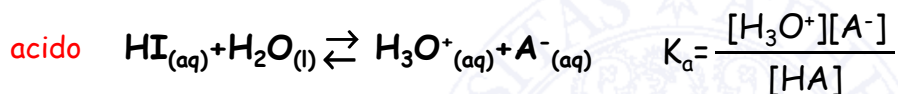
Una **reazione acido-base** è caratterizzata da due coppie coniugate acido-base



Titolazione acido-base

4

La **forza relativa** degli acidi (e basi) in soluzioni acquose si misura relativamente alla coppia acido/base H_3O^+/H_2O



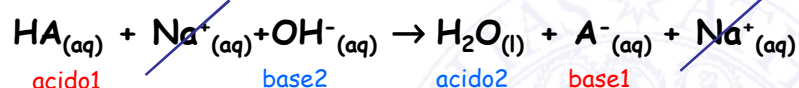
Acidi (o basi) **forti** hanno K_a (o K_b) $\gg 1$, gli equilibri sono completamente spostato a destra e quindi risultano completamente dissociati in soluzione acquosa

Acido (o basi) **deboli** hanno K_a (o K_b) < 1

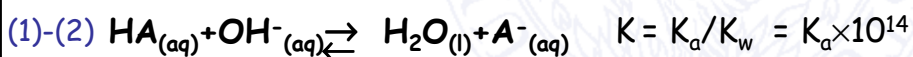
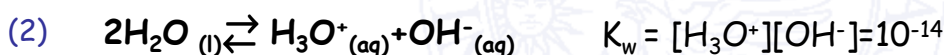
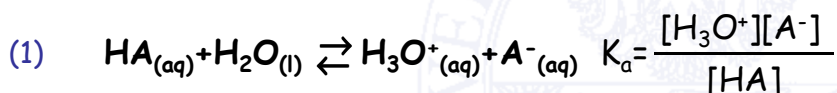
Esempi: HCl è un acido forte,
 CH_3COOH (acido acetico) è debole, $K_a = 1.74 \times 10^{-5}$ a $25^\circ C$

Titolazione acido-base

Per titolare un acido si effettua una reazione di **neutralizzazione** con una base forte:



E' la combinazione delle seguenti due reazioni:



L' equilibrio di neutralizzazione è completamente spostato verso destra

Il pH e la scala di pH

Per evitare di usare numeri molto piccoli risulta più conveniente esprimere la concentrazione di ioni H_3O^+ in termini dei logaritmi, questo dà origine alla scala di pH definito come:

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

Esempi:

$$[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0.1) = 1.0$$

$$[\text{H}^+] = 0.001 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0.001) = 3.0$$

Una soluzione si definisce **acida, basica o neutra** a seconda che:

$$[\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} < 7 \quad \text{soluzione } \textbf{acida}$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 7 \quad \text{soluzione } \textbf{neutra}$$

$$[\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} > 7 \quad \text{soluzione } \textbf{basica}$$

Determinazione del pH

7

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

Metodi qualitativi (poco accurati)

- cartine al tornasole
- indicatori cromatici di pH

Metodo quantitativo (molto accurato)

- misura potenziometrica (pH-metro)

Misure potenziometriche

8

Determinazione della concentrazione di una sostanza

Elettrodi sensibile ad una differenza di concentrazione tra la sostanza presente in soluzione e la stessa sostanza presente all'interno della sonda.

Generazione di una **differenza di potenziale** che viene misurata dallo strumento (potenziometro).

Applicazioni:

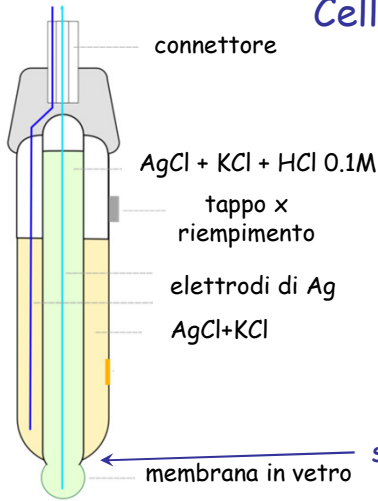
Cationi (H_3O^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+})

Anioni (F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , SO_4^{2-})

Specie in fase gas (O_2 , CO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S , NO_x)

pH-metro

E' un potenziometro sensibile alla [H₃O⁺]



Cella galvanica detta **elettrodo a vetro** (o a membrana)

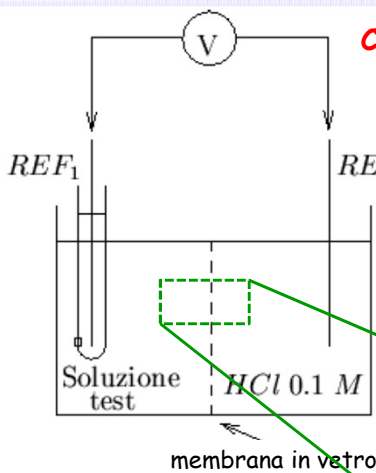
la forza elettromotrice della cella (ddp tra i due poli):

$$E_{cella} = E' + 0.0592 \text{pH} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

costante di cella
si determina calibrando con soluzioni a pH noto

scambio tra gli ioni Na⁺ del vetro e gli ioni H⁺ delle soluzioni

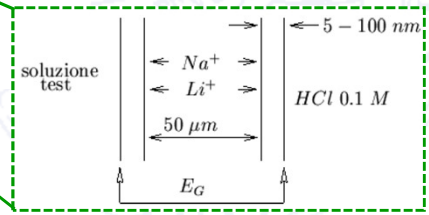
Elettrodo a vetro / ionosensibili



Cella galvanica costituita da 2 elettrodi di riferimento e da una membrana di vetro

$$E_{cella} = E_1 + E_G - E_2$$

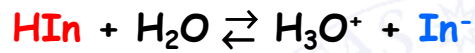
E_1 e E_2 : potenziali degli elettrodi di riferimento
 E_G : potenziale attraverso la membrana di vetro



Indicatori cromatici di pH

11

Coloranti organici, acidi deboli



forma indissociata
colore rosso

forma dissociata
colore blu

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

deve essere presente in bassa concentrazione per non dare contributo al pH

$\text{pH} < \text{pK}_{\text{In}}$ forma indissociata → soluzione rosso

$\text{pH} > \text{pK}_{\text{In}}$ forma dissociata → soluzione blu

$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}}$ 50% HIn e 50% In⁻; punto di viraggio dell'indicatore

Indicatori cromatici di pH

12

Per apprezzare (ad occhio) variazioni di colore:

$$[\text{HIn}]/[\text{I}^-] > 10$$

$$[\text{HIn}]/[\text{I}^-] < 0.1$$

$\text{pK}_{\text{In}} \pm 1$ intervallo di viraggio

indicatore	colore a basso pH	Int. di viraggio	colore ad alto pH
blu di bromofenolo	giallo	3.0-4.6	viola
metilarancio	rosso	3.1-4.4	arancio
rosso metile	rosso	4.4-6.2	giallo
blu di bromotimolo	giallo	6.0-7.6	blu
fenolftaleina	incolore	8.3-10.0	rosa fucsia

