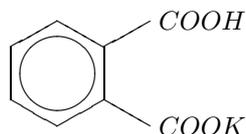


Standardizzazione di una soluzione di NaOH con ftalato acido di potassio

Lo ftalato acido di potassio ($KHfT$) e' il seguente sale acido:



Essendo uno standard primario, puo' essere usato per standardizzare soluzioni di $NaOH$.

Preparate 250 mL di soluzione di $NaOH$ approssimativamente 0.1 mol/L diluendo in un matraccio tarato il volume di soluzione concentrata che vi consegnero' io (≈ 25 mL di soluzione 1.0 mol/L).

IMPORTANTE: dopo aver portato a volume la soluzione nel matraccio, agitatela molte volte (10 – 20) capovolgendo il matraccio (tenendolo tappato!) per favorirne il mescolamento.

Questa soluzione vi deve bastare sia per la standardizzazione che per la titolazione successiva.

Preparate 250 mL di soluzione di $KHfT$ 0.1 mol/L pesando con la bilancia analitica la massa di ftalato acido di potassio necessaria.

Tenete presente che la precisione della standardizzazione dipende (anche) dalla precisione con cui potete determinare la massa di $KHfT$: quindi il valore letto sulla bilancia analitica va conservato con tutte le cifre disponibili.

Se avete pesato lo ftalato acido in un piccolo beaker, dilavatelo nel matraccio con acqua distillata (aiutandovi con un imbutino) e risciacquate il piccolo beaker piu' volte (raccogliendo i risciacqui nel matraccio!) in modo da essere certi di aver trasferito il solido quantitativamente.

Lo ftalato acido di potassio impiega qualche minuto a sciogliersi in acqua: accertatevi che il campione si sia completamente dissolto prima di portare definitivamente a volume la soluzione nel matraccio.

IMPORTANTE: dopo aver portato a volume la soluzione nel matraccio, agitatela molte volte (10 – 20) capovolgendo il matraccio (tenendolo tappato!) per favorirne il mescolamento.

Con una pipetta tarata a due tacche trasferite una aliquota di volume noto (20 o 25 mL, a seconda dalla pipetta tarata che avete in dotazione) della soluzione di $NaOH$ in una beuta pulita da 250 – 300 mL e aggiungete 50 mL di acqua distillata (non e' richiesta una particolare precisione su questo volume e quindi potete misurarlo con un cilindro graduato).

Come usare una pipetta a due tacche. Questo tipo di pipetta **NON** e' a svuotamento e si usa nel modo seguente:

1. si riempie con il liquido oltre la tacca superiore (senza far andare il liquido dentro la propipetta!)

2. si fa defluire il liquido in un recipiente di raccolta (qualsiasi, tanto il liquido spillato in questa operazione viene buttato via) fino a portarne il menisco sulla tacca superiore
3. si pone la pipetta nella beuta e si fa defluire il liquido fino a portarne il menisco sulla tacca inferiore
4. si estrae la pipetta dalla beuta e la si ripone (potete riporla in verticale nel matraccio da cui avete prelevato la soluzione di $NaOH$, visto che dovrete ripetere la titolazione due o tre volte)
5. **NON** lasciate defluire tutto il liquido dalla pipetta, come fareste con una pipetta a svuotamento: il volume dell'aliquota usata sarebbe maggiore di circa 1 mL , con conseguenze disastrose per la vostra analisi!

Quando aggiungete l'acqua distillata con il cilindro, abbiate cura di orientare il flusso di liquido lungo le pareti della beuta per dilavare eventuali gocce di soluzione e diminuire il rischio di schizzi: gocce di soluzione contenenti $NaOH$, restando sulle pareti, potrebbero non venire titolate.

Aggiungete alla soluzione 5 gocce di indicatore fenolftaleina: al punto di equivalenza, la soluzione virerà da rosa a incolore.

Dopo aver avvinato un paio di volte la buretta con pochi millilitri di soluzione di KHf , riempitela e azzeratela. Per riempire la buretta potete aiutarvi con un imbutino (pulito e asciutto) oppure, con un po' di cautela, potete versare direttamente la soluzione dal matraccio.

Attenzione: controllate che nella parte finale della buretta, quella sotto il rubinetto, non si siano formate delle bolle d'aria. Se ciò accade, dovete eliminarle aprendo di scatto il rubinetto della buretta per un breve tempo in modo che il flusso improvviso di soluzione trascini le bolle con sé. Se anche dopo questa operazione le bolle non sono scomparse, venite da me.

Iniziate la titolazione.

All'inizio, potete aggiungere $1 - 2\text{ mL}$ di soluzione titolante per volta, mescolando con una bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta (evitando schizzi, che porterebbero a perdite di analita). Alternativamente, senza usare la bacchetta, potete agitare la beuta tenendola per il collo e ruotandola attorno alla verticale (anche in questo caso: attenzione a non produrre schizzi di soluzione che vadano fuori dalla beuta).

Se una goccia di soluzione titolante rimane "appesa" all'estremità della buretta, potete scuotere la punta della buretta con qualche cauto colpo del dito per farla cadere oppure potete "catturarla" toccandola con la punta della bacchetta e immergendo la bacchetta in soluzione (in questo caso, la bacchetta va lasciata immersa nella soluzione fino al termine della titolazione, altrimenti si perderebbe la piccola quantità di analita contenuto nella soluzione che bagna la bacchetta). Un terzo metodo consiste nel dilavare la goccia spruzzando qualche goccia di acqua distillata sulla punta della buretta con la spruzzetta. Ad ogni modo, quando siete lontani dal punto finale, potete (ovviamente) ignorare questo problema.

Invece di aggiungere la soluzione titolante in modo discontinuo, un metodo migliore consiste nel regolare il flusso della buretta ad un valore tale che consenta di lasciar defluire la soluzione titolante in modo continuo, lasciando però il tempo di interrompere l'erogazione non appena vi approssimate al punto finale.

L'avvicinamento al punto finale e' segnalato dalla diminuzione dell'intensita' del colore rosa della soluzione: quando cio' accade, diminuite progressivamente il volume di soluzione aggiunto fino a procedere al ritmo di *una singola goccia alla volta* nelle immediate vicinanze del punto finale.

Per vedere meglio il viraggio, conviene mettere sotto la beuta un foglio di carta bianca.

Il punto finale va preso quando l'aggiunta di una goccia di soluzione di *KHfT* rende incolore la soluzione nella beuta.

Dalla massa di *KHfT* e dal volume finale, ricavate il titolo esatto (con 4 cifre significative) della soluzione di *NaOH*. La massa molare di *KHfT* e' 204.221 g/mol.

Per un risultato piu' preciso, potete ripetere la titolazione due o tre volte e prendere come titolo la media dei risultati ottenuti nelle singole titolazioni.

Le titolazioni successive alla prima procedono molto piu' rapidamente poiche' si conosce gia' con buona precisione il volume finale. In questo caso si puo' aggiungere rapidamente un volume di soluzione titolante arrestandosi ad 1 mL dal volume finale, e poi procedere goccia a goccia fino al viraggio.

Quando si eseguono piu' titolazioni ripetute, conviene sempre essere piu' conservativi possibile: cercate di eseguire le titolazioni ripetute sempre nelle stesse condizioni. Ad esempio, se dovete diluire la soluzione con acqua distillata, usate sempre lo stesso volume, anche se non e' richiesto che questo sia perfettamente controllato.

Nella relazione dovete riportare tutte le misure che consentano a chi legge di ricostruire cio' che avete fatto e verificare il risultato che avete ottenuto.

In particolare:

- ⇒ Massa di *KHfT* pesata (con 4 cifre decimali)
- ⇒ Volume della soluzione di *KHfT* preparata
- ⇒ Volume della soluzione di *NaOH* titolato
- ⇒ Volumi finali misurati nelle titolazioni
- ⇒ Concentrazione della soluzione di *NaOH* trovata

Determinazione della massa di HCl contenuta in un campione incognito mediante titolazione con soluzione standard di NaOH

Il campione incognito consiste in un'aliquota di una soluzione acquosa di *HCl*, che vi consegnero' in una piccola bottiglia chiusa di polietilene.

Trasferite il campione in un matraccio tarato da 250 mL, risciacquando accuratamente la bottiglietta e raccogliendo i risciacqui nel matraccio. Infine, portate a volume con acqua distillata.

IMPORTANTE: dopo aver portato a volume la soluzione nel matraccio, agitatela molte volte (10 – 20) capovolgendo il matraccio (tenendolo tappato!) per favorirne il mescolamento.

Con una pipetta tarata da 20 o 25 mL prelevate un'aliquota della soluzione standard di *NaOH* e trasferitela in una beuta pulita da 250 – 300 mL.

Aggiungete 50 mL di acqua distillata (misurati con un cilindro graduato) avendo cura di orientare il flusso di liquido lungo le pareti della beuta per dilavare eventuali gocce di soluzione e diminuire il rischio di schizzi: gocce di soluzione contenenti $NaOH$, restando sulle pareti, potrebbero non venire titolate.

Aggiungete alla soluzione 5 gocce di indicatore fenolftaleina: al punto di equivalenza, la soluzione virerà da rosa a incolore. La fenolftaleina vira a pH basico: alternativamente, si potrebbe usare l'indicatore metilarancio, che vira a pH acido da rosso a giallo. Trattandosi di una titolazione acido forte – base forte, il tratto ripido della curva di titolazione si estende per diverse unità di pH essendo centrato a $pH = 7$: ciò permette una maggiore libertà nella scelta dell'indicatore.

Dopo aver avvinato un paio di volte la buretta con pochi millilitri della soluzione di HCl , riempitela e azzeratela.

Attenzione: controllate che nella parte finale della buretta, quella sotto il rubinetto, non si siano formate delle bolle d'aria. Se ciò accade, dovete eliminarle aprendo di scatto il rubinetto della buretta per un breve tempo in modo che il flusso improvviso di soluzione trascini le bolle con sé. Se anche dopo questa operazione le bolle non sono scomparse, venite da me.

Notate che la soluzione standard di $NaOH$ è nel beaker, mentre la soluzione incognita di HCl è nella buretta: ai fini del calcolo della quantità di HCl questo non cambia nulla.

Tuttavia, aggiungere la soluzione di HCl a quella di $NaOH$ e non viceversa presenta il seguente vantaggio.

È noto che, se si titola un acido forte (nel beaker) con una base forte (nella buretta), il viraggio della fenolftaleina da incolore a rosa (ma questo vale per qualsiasi altro indicatore) tende a “regredire”: cioè, al raggiungimento del punto finale la soluzione si colora di rosa, ma dopo alcuni secondi il colore scompare e la soluzione ritorna incolore. Ciò è dovuto al diossido di carbonio presente nell'aria: al punto finale il pH cresce verticalmente passando **da acido a basico**; quando la soluzione nel beaker diventa basica, il diossido di carbonio dell'aria reagisce con gli ioni ossidrilici della soluzione secondo:



La reazione su scritta consuma il piccolo eccesso di ioni ossidrilici (l'eccesso è piccolo perché siamo al punto finale) e il pH ritorna ad abbassarsi, facendo scomparire il colore rosa della forma basica della fenolftaleina.

Se si conduce la titolazione con l'acido nella buretta e la base nel beaker, al punto finale il pH **diminuisce invece di crescere** e quindi il problema del diossido di carbonio non si pone. L'unica controindicazione a questo secondo modo di procedere è che in questo caso il viraggio è da rosa a incolore (invece che da incolore a rosa), il che può renderlo meno evidente.

Avendo la buretta riempita e azzerata e la soluzione da titolare nella beuta, potete iniziare la titolazione.

All'inizio, potete aggiungere 1 – 2 mL di soluzione titolante per volta, mescolando con una bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta (evitando schizzi, che porterebbero a perdite di analita). Alternativamente, senza usare la bacchetta, potete agitare la beuta tenendola per il collo e ruotandola attorno alla verticale (anche in questo caso: attenzione a non produrre schizzi di soluzione che vadano fuori dalla beuta).

Se una goccia di soluzione titolante rimane “appesa” all’estremità della buretta, potete scuotere la punta della buretta con qualche cauto colpo del dito per farla cadere oppure potete “catturarla” toccandola con la punta della bacchetta e immergendo la bacchetta in soluzione (in questo caso, la bacchetta va lasciata immersa nella soluzione fino al termine della titolazione, altrimenti si perderebbe la piccola quantità di analita contenuto nella soluzione che bagna la bacchetta). Un terzo metodo consiste nel dilavare la goccia spruzzando qualche goccia di acqua distillata sulla punta della buretta con la spruzzetta. Ad ogni modo, quando siete lontani dal punto finale, potete (ovviamente) ignorare questo problema.

Invece di aggiungere la soluzione titolante in modo discontinuo, un metodo migliore consiste nel regolare il flusso della buretta ad un valore tale che consenta di lasciar defluire la soluzione titolante in modo continuo, lasciando però il tempo di interrompere l'erogazione non appena vi approssimate al punto finale.

L'avvicinamento al punto finale è segnalato dalla diminuzione dell'intensità del colore rosa della soluzione: quando ciò accade, diminuite progressivamente il volume di soluzione aggiunto fino a procedere al ritmo di *una singola goccia alla volta* nelle immediate vicinanze del punto finale.

Per vedere meglio il viraggio, conviene mettere sotto la beuta un foglio di carta bianca.

Il punto finale va preso quando l'aggiunta di una goccia di soluzione di HCl rende incolore la soluzione nella beuta.

Dalla concentrazione di $NaOH$ nella soluzione standard e dal volume finale ricavate la concentrazione della soluzione di HCl e quindi la massa di HCl contenuta nel campione incognito (la massa molare di HCl è 36.461 g/mol).

Riportate il risultato in mg di HCl , con una cifra decimale.

Per un risultato più preciso, potete ripetere la titolazione due o tre volte e prendere la media dei risultati ottenuti nelle singole titolazioni.

Le titolazioni successive alla prima procedono molto più rapidamente poiché si conosce già con buona precisione il volume finale. In questo caso si può aggiungere rapidamente un volume di soluzione titolante arrestandosi ad 1 mL dal volume finale, e poi procedere goccia a goccia fino al viraggio.

Quando si eseguono più titolazioni ripetute, conviene sempre essere più conservativi possibile: cercate di eseguire le titolazioni ripetute sempre nelle stesse condizioni. Ad esempio, se dovete diluire la soluzione con acqua distillata, usate sempre lo stesso volume, anche se non è richiesto che questo sia perfettamente controllato.

Nella relazione dovete riportare tutte le misure che consentano a chi legge di ricostruire ciò che avete fatto e verificare il risultato che avete ottenuto.

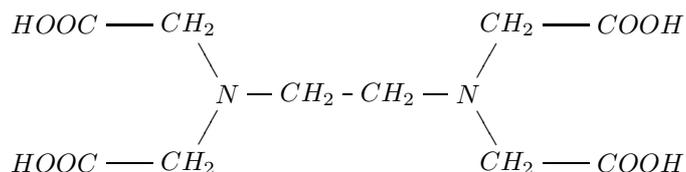
In particolare:

- ⇒ Concentrazione di $NaOH$ con 4 cifre significative
- ⇒ Volume della soluzione di $NaOH$ titolato
- ⇒ Volume della soluzione di HCl preparata
- ⇒ Volumi finali misurati nelle titolazioni
- ⇒ Massa di HCl trovata in mg con una cifra decimale

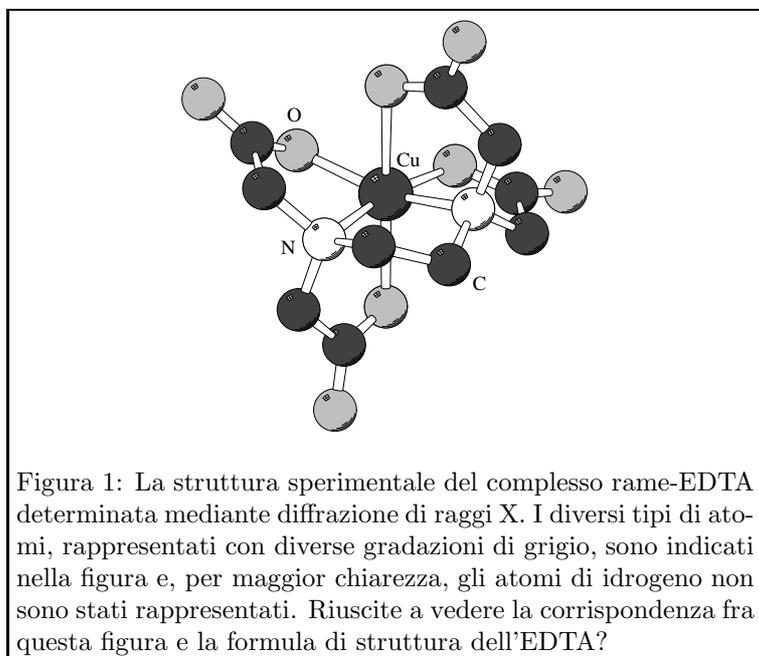
Titolazione di Cu^{2+} con soluzione standard di EDTA

In questa classica titolazione complessometrica dovrete determinare la massa di rame contenuta in un campione incognito di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

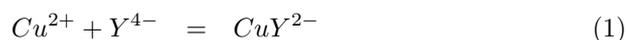
L'EDTA (acronimo che sta per “**E**thylene**D**iamino**T**etraacetic**A**cid”) ha la formula seguente:



e forma un complesso molto stabile con lo ione Cu^{2+} (figura 1).



Se indichiamo schematicamente con YH_4 la forma neutra dell'EDTA, allora la formazione del complesso con lo ione rame e' rappresentata dall'equazione:



Siccome la specie che reagisce con lo ione rame e' quella completamente deprotonata, il pH della soluzione deve essere sufficientemente basico da determinare una concentrazione apprezzabile dell'anione Y^{4-} .

Tuttavia l'ambiente basico, se da un lato favorisce la reazione di complessazione, come appena detto, dall'altro crea un problema relativo alla formazione dell'idrossido di rame, che e' poco solubile e quindi precipiterebbe:



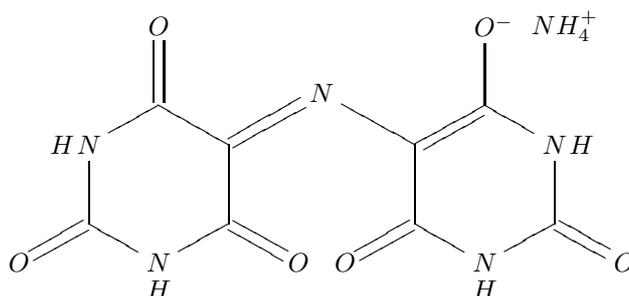
Per ovviare a questo inconveniente, si opera a $pH = 10$ con una soluzione tampone basata sulla coppia coniugata acido base NH_3/NH_4^+ . In tal modo si ottiene il pH desiderato e allo stesso tempo si previene la precipitazione dell'idrossido di rame grazie alla formazione del complesso rame tetraammino:



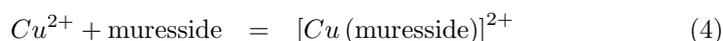
In pratica, la costante dell'equilibrio 3 e' sufficientemente elevata per evitare la precipitazione dell'idrossido, ma allo stesso tempo sufficientemente piccola da non impedire l'equilibrio di formazione del complesso dello ione rame con l'*EDTA* (equilibrio 1).

Per i motivi appena riportati, la concentrazione di NH_3 in soluzione deve essere ben controllata: il tampone e' necessario per lavorare a pH controllato, ma non se ne deve usare troppo, altrimenti l'elevata concentrazione di ammoniaca sposta l'equilibrio 3 troppo a destra e la complessazione dello ione rame con l'*EDTA* non e' completa.

Il punto finale della titolazione viene rivelato con un indicatore chiamato muresside. La sua formula di struttura e':



Anche il muresside forma un complesso con lo ione rame: il colore di questo complesso e' giallo. Il muresside libero ha invece un colore violetto intenso. Aggiungendo una piccola quantita' di muresside alla soluzione iniziale, si avra' la sua completa reazione con gli ioni rame:



Man mano che la titolazione procede, l'*EDTA* consuma gli ioni rame liberi finche', al punto finale, sottrae quelli legati al muresside, determinando cosi' il cambiamento di colore della soluzione da giallo a violetto.

Naturalmente, il funzionamento dell'indicatore e' dovuto al fatto che la costante dell'equilibrio 4 e' *minore* di quella dell'equilibrio 1.

Notate che, come detto, gli ioni rame si legano anche all'ammoniaca (equilibrio 3): il complesso del muresside con lo ione rame e' *piu'* stabile del rame tetraammino, ma *meno* stabile del complesso $[CuY]^{2-}$.

Inoltre, siccome il complesso $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ e' blu intenso, il colore della soluzione iniziale non e' il giallo del complesso rame-muresside, ma un verde dovuto alla sovrapposizione del giallo con il blu del complesso rame tetraammino.

Procedimento

Usando la bilancia analitica, preparate 250 mL di una soluzione 0.01 mol/L del sale disodico dell'EDTA, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (massa molare: 372.237 g/mol).

IMPORTANTE: dopo aver portato a volume la soluzione nel matraccio, agitatela molte volte (10 – 20) capovolgendo il matraccio (tenendolo tappato!) per favorirne il mescolamento.

Portate in soluzione il campione solido di $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ con acqua distillata in un matraccio tarato da 250 mL (il volume di questa soluzione deve essere noto con precisione) (soluzione A).

IMPORTANTE: dopo aver portato a volume la soluzione nel matraccio, agitatela molte volte (10 – 20) capovolgendo il matraccio (tenendolo tappato!) per favorirne il mescolamento.

Userete questa soluzione di partenza per fare due o tre titolazioni ripetute.

1. Riempite la buretta con la soluzione titolante di EDTA
2. Trasferite un'aliquota da 20 mL o 25 mL (a seconda della pipetta che avete in dotazione) della soluzione A in una beuta da 250 mL. **ATTENZIONE:** per il trasferimento userete una pipetta tarata a due tacche; questo tipo di pipetta **NON** è a svuotamento e si usa nel modo seguente:
 - (a) si riempie con il liquido oltre la tacca superiore (senza far andare il liquido dentro la propipetta!)
 - (b) si fa defluire il liquido in un recipiente di raccolta (qualsiasi, tanto il liquido spillato in questa operazione viene buttato via) fino a portarne il menisco sulla tacca superiore
 - (c) si pone la pipetta nella beuta e si fa defluire il liquido fino a portarne il menisco sulla tacca inferiore
 - (d) si estrae la pipetta dalla beuta e la si ripone (potete riporla in verticale nel matraccio da cui avete prelevato la soluzione di EDTA, visto che dovrete ripetere la titolazione due o tre volte)
 - (e) **NON** lasciate defluire tutto il liquido dalla pipetta, come fareste con una pipetta a svuotamento: il volume dell'aliquota usata sarebbe maggiore di circa 1 mL, con conseguenze disastrose per la vostra analisi!
3. Aggiungete 50 mL di acqua distillata, misurati con un cilindro
4. Aggiungete 2.5 mL di soluzione tampone NH_3/NH_4^+ , misurati con una pipetta tarata da 10 mL. Se fate questa operazione gradualmente, vedrete che la soluzione dapprima si intorbisce e poi ridiventa limpida e di colore blu: all'inizio dell'aggiunta del tampone, si ha un ambiente basico, ma la concentrazione di ammoniaca è ancora bassa, per cui si ha una precipitazione di $Cu(OH)_2$; aggiungendo ancora tampone, la concentrazione di ammoniaca cresce e l'idrossido si ridiscioglie a causa della formazione del complesso rame tetraammino

5. Aggiungete $\approx 5 \text{ mg}$ di indicatore, pesato con la bilancia analitica in una cartina per pesata (che vi do' io e che riutilizzerete per tutte le pesate dell'indicatore). La soluzione diventa verde a causa della formazione del complesso rame-muresside (giallo) il cui colore si sovrappone a quello blu del complesso rame tetraammino
6. Titolate con la soluzione di *EDTA*. Man mano che la titolazione procede, il colore della soluzione diventa sempre piu' giallo perche' la concentrazione del rame tetraammino diminuisce a vantaggio di quella del complesso rame-*EDTA* (incolore). In prossimita' del punto finale, il giallo della soluzione diventa progressivamente piu' scuro. Una goccia prima del punto finale la soluzione assume un colore vinaccia e alla goccia successiva si ottiene il colore viola intenso del muresside non complessato: e' questo il momento di annotare il volume finale
7. Terminata la titolazione lavate la beuta e ricominciate da capo: ripetete la titolazione 2 o 3 volte e fate una media dei volumi finali ottenuti

Riportate il risultato in mg di *Cu*, con una cifra decimale. La massa molare del rame e' 63.546 g/mol .

Le titolazioni successive alla prima procedono molto piu' rapidamente poiche' si conosce gia' con buona precisione il volume finale. In questo caso si puo' aggiungere rapidamente un volume di soluzione titolante arrestandosi ad 1 mL dal volume finale, e poi procedere goccia a goccia fino al viraggio.

Quando si eseguono piu' titolazioni ripetute, conviene sempre essere piu' conservativi possibile: cercate di eseguire le titolazioni ripetute sempre nelle stesse condizioni. Ad esempio, se dovette diluire la soluzione con acqua distillata, usate sempre lo stesso volume, anche se non e' richiesto che questo sia perfettamente controllato.

Nella relazione dovette riportare tutte le misure che consentano a chi legge di ricostruire cio' che avete fatto e verificare il risultato che avete ottenuto.

In particolare:

- \Rightarrow Massa di $\text{Na}_2\text{YH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pesata (in g , con 4 cifre decimali)
- \Rightarrow Volume della soluzione di $\text{Na}_2\text{YH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ preparata
- \Rightarrow Volume totale della soluzione di Cu^{2+} preparata
- \Rightarrow Volume della soluzione di Cu^{2+} usato nelle titolazioni
- \Rightarrow Volumi finali misurati nelle titolazioni
- \Rightarrow Massa di *Cu* trovata (in mg con 1 cifra decimale)

Procedura generale per le titolazioni potenziometriche

La soluzione da titolare viene posta in un recipiente opportuno: esso deve consentire un'agevole sistemazione degli elettrodi e della buretta contenente la soluzione titolante.

Una volta scelti gli elettrodi appropriati, li si lava accuratamente con acqua distillata e li si immerge nella soluzione.

ATTENZIONE: Il contatto fra la soluzione test e la soluzione dell'elettrodo di riferimento e' generalmente realizzato tramite un setto poroso consistente in una finestrella ceramica circolare avente un diametro di circa 1 *mm* e saldata nella parte inferiore del tubo in vetro che contiene l'elettrodo di riferimento: e' essenziale che tale setto poroso si venga a trovare al di sotto della superficie della soluzione test, altrimenti non c'e' contatto elettrico fra la soluzione test e la soluzione dell'elettrodo di riferimento.

Dopo ogni aggiunta di titolante, e' opportuno mescolare la soluzione. Potete farlo muovendo circolarmente il beaker sul piano d'appoggio oppure utilizzando una bacchetta di vetro.

Se una goccia di soluzione titolante rimane "appesa" all'estremita' della buretta, potete scuotere la punta della buretta con qualche cauto colpo del dito per farla cadere oppure potete "catturarla" toccandola con la punta della bacchetta e immergendo la bacchetta in soluzione (in questo caso, la bacchetta va lasciata immersa nella soluzione fino al termine della titolazione, altrimenti si perderebbe la piccola quantita' di analita contenuto nella soluzione che bagna la bacchetta). Un terzo metodo consiste nel dilavare la goccia spruzzando qualche goccia di acqua distillata sulla punta della buretta con la spruzzetta.

La titolazione viene eseguita annotando la differenza di potenziale misurata fra gli elettrodi dopo ogni aggiunta di titolante. Le aggiunte possono essere di 1 - 2 *ml* lontano dal punto finale, per ridursi a ≈ 0.5 *ml* nelle sue immediate vicinanze (l'avvicinamento al punto finale e' indicato dall'aumento delle variazioni di differenza di potenziale per aggiunte di uguali volumi di soluzione titolante).

Per seguire piu' agevolmente l'andamento della titolazione, e' consigliabile diagrammare i dati su un foglio di carta millimetrata (anche solo approssimativamente) mano a mano che vengono letti: si potra' in tal modo vedere subito chiaramente l'approssimarsi del punto finale.

Per ottenere delle buone curve di titolazione, e' essenziale attendere che la lettura rimanga stabile prima di ogni successiva aggiunta.

Una volta raggiunto il punto finale, si procede con le aggiunte di soluzione titolante, aumentando nuovamente il volume di ogni singola aggiunta, fino ad ottenere un tratto di curva sufficientemente esteso.

Al termine dell'esperienza, si costruisce la curva di titolazione riportando in grafico la differenza di potenziale in funzione del volume di soluzione titolante aggiunto.

La determinazione del punto finale puo' essere effettuata agevolmente con il programma **titra**.

Titolazione potenziometrica di AgNO_3 con NaCl

Ponete il campione incognito di AgNO_3 in un beaker da 250 ml e diluite quanto basta a rendere agevole la sistemazione degli elettrodi, di una bacchetta di vetro e della buretta.

Preparate 250 ml di una soluzione 0.1 mol/L di NaCl (massa molare: 58.443 g/mol) per pesata con la bilancia analitica.

Titolate seguendo la procedura generale.

ATTENZIONE: l'elettrodo di riferimento e' un elettrodo ad AgCl/Ag o a calomelano e quindi la sua soluzione contiene ioni Cl^- . Tali ioni diffondono, anche se molto lentamente, attraverso il setto poroso e reagiscono con gli ioni Ag^+ della soluzione da titolare. Ho verificato che cio' ha un effetto molto piccolo, ma non trascurabile sul risultato finale. Per ridurre al minimo l'errore dovuto a questa reazione indesiderata, tenete il piu' possibile l'elettrodo di riferimento *fuori* dalla soluzione e immergetelo in essa il tempo sufficiente a leggere il valore di differenza di potenziale dopo ogni aggiunta.

Il protocollo secondo cui condurre la titolazione puo' essere del tipo:

1. spillate il volume desiderato dalla buretta (elettrodo fuori dalla soluzione)
2. recuperate la goccia eventualmente rimasta all'estremita' della buretta con la bacchetta di vetro oppure dilavatela con qualche goccia di acqua distillata, utilizzando una spruzzetta
3. agitate ruotando il becker sul piano d'appoggio (elettrodo fuori dalla soluzione)
4. continuando ad agitare, immergete l'elettrodo e agitate per 5 secondi
5. smettete di agitare e leggete (la lettura dovrebbe stabilizzarsi quasi immediatamente)
6. estraete l'elettrodo dalla soluzione alzando il braccetto di sostegno e ricominciate

Le quantita' di analita che vi assegno sono tali da richiedere circa 20 mL di soluzione titolante. Allora, per guadagnare tempo, potete limitarvi a misurare la differenza di potenziale solo in un intorno del punto di equivalenza, ad esempio per i seguenti valori del volume di soluzione titolante aggiunto (in mL):

V (mL)	ddp (mV)
17.0	
17.5	
18.0	
18.5	
19.0	
19.5	
20.0	
20.5	
21.0	
21.5	
22.0	
22.5	
23.0	

Il residuo di $AgCl$ che rimane sulla vetreria a fine esperienza puo' venire sciolto utilizzando una soluzione concentrata di NH_3 . Infatti, lo ione Ag^+ forma un complesso molto stabile con l'ammoniaca che favorisce la dissoluzione di $AgCl$:



Al termine dell'esperienza costruite la curva di titolazione riportando la ddp misurata in funzione del volume di soluzione di $NaCl$ aggiunto; determinate il punto finale con il programma **titra**.

Nella relazione non dimenticate di riportare i seguenti dati:

- ⇒ massa di $NaCl$ pesata (con 4 cifre decimali)
- ⇒ volume della soluzione di $NaCl$ preparata in mL
- ⇒ volume finale determinato per la titolazione in mL
- ⇒ massa di $AgNO_3$ in mg con 1 cifra decimale ($M_{AgNO_3} = 169.873 \text{ g/mol}$)

La figura 2 mostra un esempio concreto di questa titolazione.

Determinazione della massa di un campione incognito di acido maleico e stima dei due valori di pK_A mediante titolazione potenziometrica con soluzione standard di $NaOH$

L'acido maleico (massa molare: 116.072 g/mol) e' un acido organico biprotico avente la seguente struttura:

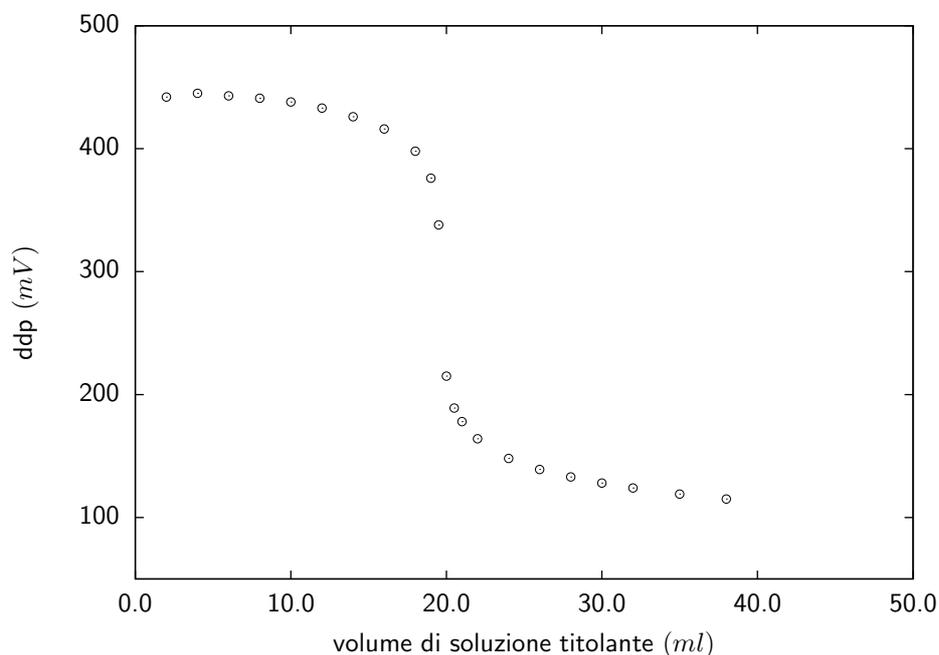
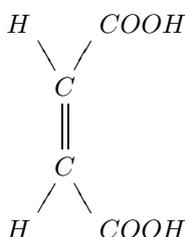


Figura 2: Titolazione potenziometrica di $AgNO_3$ con soluzione standard di $NaCl$



Tarate il pHmetro seguendo la procedura fornita.

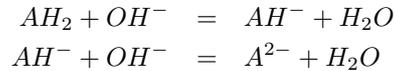
Lavate, avvinate e riempite la buretta con la soluzione standard di $NaOH$ (chiedetemi il titolo esatto!). Attenzione alle bolle sotto il rubinetto.

Trasferite il campione di acido maleico in un beaker da 250 mL e diluite con acqua quanto basta a rendere agevole la sistemazione dell'elettrodo a vetro (il setto poroso dell'elettrodo a vetro deve stare al di sotto della superficie della soluzione).

Titolate seguendo la procedura generale e leggete il pH dopo ogni aggiunta di soluzione titolante. Le aggiunte possono essere di 1 mL lontano dal punto finale, per ridursi a 0.5 mL in un suo intorno.

Convien utilizzare il pHmetro in modalita' di misura singola: dopo ogni aggiunta, agitate manualmente la soluzione e leggete il pH .

Tenete presente che ci saranno due punti finali, in corrispondenza ai due stadi della reazione dell'acido biprotico con gli ioni OH^- della soluzione titolante:



Tenete ancora presente che, per ottenere una stima dei due valori di pK_A per l'acido, dovrete effettuare delle misure non solo in un intorno dei due punti finali, ma anche in un intorno dei due volumi di semiequivalenza. In teoria, se indichiamo con V_E il volume del primo punto di equivalenza, allora il secondo punto di equivalenza sarebbe a $2 V_E$ e i due punti di semiequivalenza sarebbero a $\frac{1}{2}V_E$ e $\frac{3}{2}V_E$, rispettivamente. Ad esempio, se i due punti finali sono a 15 mL e 30 mL , i due volumi di semiequivalenza saranno, rispettivamente, a 7.5 mL e 22.5 mL : dovrete quindi acquisire punti sperimentali (al ritmo di 1 mL /aggiunta) anche nell'intervallo $4 - 10 \text{ mL}$ e $19 - 25 \text{ mL}$.

Ad esempio, potreste misurare il pH in corrispondenza ai seguenti volumi (in mL) di soluzione titolante:

$V \text{ (mL)}$	pH	$V \text{ (mL)}$	pH
4.0		19.0	
5.0		20.0	
6.0		21.0	
7.0		22.0	
8.0		23.0	
9.0		24.0	
10.0		25.0	
12.0		27.0	
12.5		27.5	
13.0		28.0	
13.5		28.5	
14.0		29.0	
14.5		29.5	
15.0		30.0	
15.5		30.5	
16.0		31.0	
16.5		31.5	
17.0		32.0	
17.5		32.5	
18.0		33.0	

In pratica, il secondo punto finale non e' mai esattamente il doppio del primo e quindi, utilizzando il primo o il secondo punto finale, si ottengono risultati (leggermente) diversi. Siccome il secondo punto finale e' piu' netto del primo, conviene basarsi su di esso per la determinazione della massa del campione.

Per la stessa ragione, il secondo punto di semiequivalenza viene calcolato nel modo seguente:

$$V_{\frac{1}{2},2} = V_{E,1} + \frac{1}{2}(V_{E,2} - V_{E,1})$$

che si riduce a:

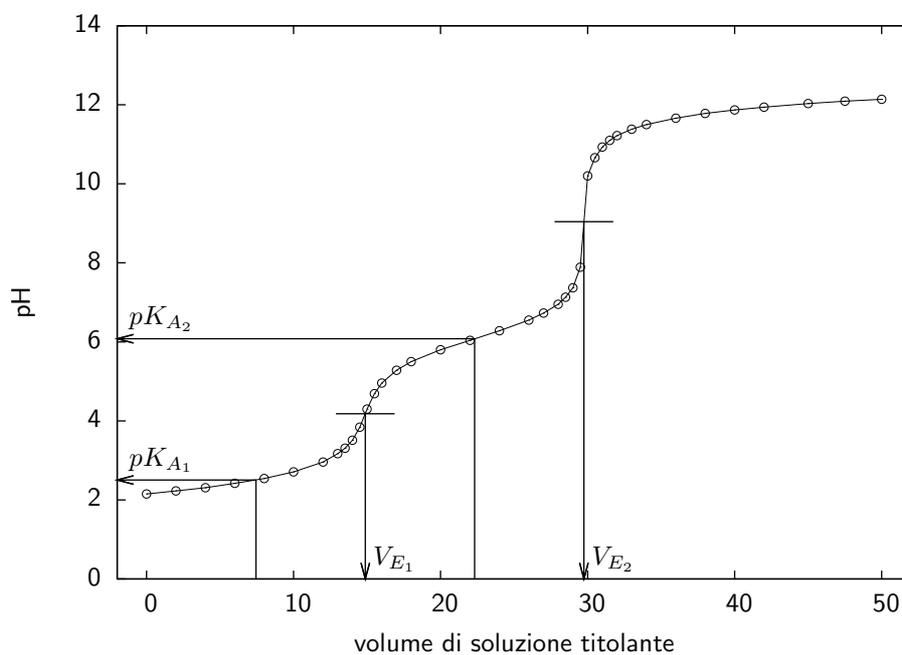


Figura 3: Titolazione di acido maleico con soluzione standard di $NaOH$. Sono mostrati i due punti finali e le stime dei due valori di pK_A .

$$V_{\frac{1}{2},2} = \frac{3}{2}V_{E,1}$$

nel caso teorico: $V_{E,2} = 2V_{E,1}$.

Riportate il risultato in mg , con una cifra decimale.

Nella relazione non dimenticate di riportare i seguenti dati:

- ⇒ volume di semiequivalenza per la titolazione del primo protone in mL
- ⇒ volume di equivalenza per la titolazione del primo protone in mL
- ⇒ volume di semiequivalenza per la titolazione del secondo protone in mL
- ⇒ volume di equivalenza per la titolazione del secondo protone in mL
- ⇒ massa di acido maleico in mg , con una cifra decimale

Un esempio concreto di questa titolazione e' mostrato in figura 3.

pH-metro/voltmetro CRISON, mod. 2000

Calibrazione pH-metro

1. Accendere lo strumento (interruttore sul retro); la parte sinistra del display mostra le letture di pH , quella destra la temperatura in gradi Celsius. Il valore di pH mostrato all'accensione è 0000.
2. Premere prima  e poi : il pH -metro si predispone per la taratura con la soluzione tampone a $pH = 7$. La parte sinistra del display mostra il valore 7.
3. Immergere l'elettrodo a vetro in una soluzione tampone a $pH = 7$; agitare manualmente per qualche secondo e interrompere l'agitazione.
4. Premere : lo strumento acquisisce i dati relativi alla soluzione tampone impiegata (durante tale fase, la spia sopra la scritta pH lampeggia);
5. La lettura cambia automaticamente e lo strumento richiede un tampone a $pH = 4$. La parte sinistra del display mostra il valore 4.
6. Estrarre l'elettrodo dal tampone a $pH = 7$, lavarlo con acqua distillata, immergerlo nella soluzione tampone a $pH = 4$, agitare manualmente per qualche secondo e interrompere l'agitazione.
7. Premere : lo strumento acquisisce i dati relativi alla soluzione tampone impiegata (durante tale fase, la spia sopra la scritta pH lampeggia);
8. A fine taratura, la parte sinistra del display mostra il valore 0.00.

Misura del pH

Lo strumento consente di effettuare misure di pH in due modalità.

1. Misura singola.
Si accede a tale modalità premendo una sola volta il tasto : lo strumento acquisisce dati per circa 20 secondi (durante tale fase, la spia sopra la scritta pH lampeggia) poi smette di acquisire (la spia sopra la scritta pH smette di lampeggiare) e la parte sinistra del display mostra l'ultimo valore acquisito.
2. Misura continua.
Si accede a tale modalità premendo due volte il tasto : lo strumento acquisisce dati in continuo (la spia sopra la scritta pH lampeggia in continuazione).

Misura di differenza di potenziale

Lo strumento consente di effettuare misure di differenza di potenziale in due modalita'.

1. Misura singola.

Si accede a tale modalita' premendo **una sola volta** il tasto : lo strumento acquisisce dati (durante tale fase, la spia sopra la scritta "mV" lampeggia) seguendo un criterio di stabilita' della lettura incorporato nel software residente. Quando la lettura viene giudicata stabile (dallo strumento), l'acquisizione cessa (la spia sopra la scritta "mV" smette di lampeggiare) e il valore acquisito viene mostrato sul display.

2. Misura continua.

Si accede a tale modalita' premendo **due volte** il tasto : lo strumento acquisisce dati in continuo (la spia sopra la scritta "mV" lampeggia in continuazione): in questo caso siete voi che dovete stabilire quando il dato mostrato dal display e' accettabile (cioe' quando la lettura si e' stabilizzata).

pH-metro/voltmetro CRISON, mod. BASIC 20

Calibrazione pH-metro

1. Premere il tasto e immergere l'elettrodo nel tampone a $pH = 7.02$.

Premere nuovamente il tasto  e attendere qualche istante che lo strumento raggiunga la condizione di stabilita' della lettura.

2. A stabilita' raggiunta, estrarre l'elettrodo, lavarlo con acqua distillata ed immergerlo nel secondo tampone a $pH = 4.00$. Premere nuovamente il tasto e attendere il raggiungimento della condizione di stabilita'.

3. Lo strumento segnala eventuali errori nella fase di calibrazione con il messaggio: "RICALIBRAZIONE"

Misura del pH

Lo strumento consente di effettuare misure di pH in due modalita'.

1. Misura singola.

Si accede a tale modalita' premendo una sola volta il tasto . Vengono acquisiti dati fino a che la lettura viene giudicata stabile: a questo punto la misura viene visualizzata sul display.

2. Misura continua.

Si accede a tale modalita' premendo due volte il tasto : lo strumento acquisisce dati in continuo visualizzandoli sul display.

Misura di differenza di potenziale

Lo strumento consente di effettuare misure di differenza di potenziale in due modalita'.

1. Misura singola.

Si accede a tale modalita' premendo una sola volta il tasto **mV**. Vengono acquisiti dati fino a che la lettura viene giudicata stabile: a questo punto la misura viene visualizzata sul display.

2. Misura continua.

Si accede a tale modalita' premendo due volte il tasto **mV**: lo strumento acquisisce dati in continuo visualizzandoli sul display.

pH-metro/voltmetro CRISON, mod. BASIC 20+

Calibrazione *pH*-metro

1. Premere il tasto "CAL" e immergere l'elettrodo nel tampone a $pH = 7.02$. Premere nuovamente il tasto "CAL" e attendere qualche istante che lo strumento raggiunga la condizione di stabilita' della lettura.
2. A stabilita' raggiunta, estrarre l'elettrodo, lavarlo con acqua distillata ed immergerlo nel secondo tampone a $pH = 4.00$. Premere nuovamente il tasto "CAL" e attendere il raggiungimento della condizione di stabilita'.
3. Lo strumento e' tarato: premere *pH* per effettuare le misure di *pH*

Misura del *pH*

Lo strumento consente di effettuare misure di *pH* in due modalita'.

1. Misura per stabilita'.

Si accede a tale modalita' premendo una sola volta il tasto "*pH*": lo strumento visualizza sul display la modalita' di misura impostata. Vengono acquisiti dati fino a che la lettura viene giudicata stabile: a questo punto la misura viene visualizzata sul display.

2. Misura in continuo.

Si accede a tale modalita' premendo due volte il tasto "*pH*": lo strumento acquisisce dati in continuo visualizzandoli sul display.

Misura di differenza di potenziale

Lo strumento consente di effettuare misure di differenza di potenziale in due modalita'.

1. Misura singola.

Si accede a tale modalita' premendo una sola volta il tasto "*mV*": lo strumento visualizza sul display la modalita' di misura impostata. Vengono acquisiti dati fino a che la lettura viene giudicata stabile: a questo punto la misura viene visualizzata sul display.

2. Misura continua.

Si accede a tale modalita' premendo due volte il tasto " mV ": lo strumento acquisisce dati in continuo visualizzandoli sul display.

Determinazione del punto finale con il programma TITRA

1. Se la finestra del programma non e' presente sullo schermo, lanciare il programma digitando in una finestra terminale:

```
#> titra &
```

2. La finestra del programma TITRA presenta tre regioni:
 - (a) Nella parte superiore si trova una serie di bottoni che possono essere attivati con il mouse per accedere a corrispondenti menus
 - (b) Nella parte centrale si trova il piano cartesiano su cui verranno mostrati i diagrammi della curva di titolazione e delle funzioni approssimanti
 - (c) nella parte inferiore si trova una stretta regione usata per mostrare le coordinate dei punti nel piano soprastante
3. Inizialmente, solo il bottone "quit" e quello "read" sono sensibili. Cliccando sul primo si termina il programma. Per immettere i dati si deve invece clickare sul secondo, cioe' premere il tasto sinistro del mouse e **tenerlo premuto**. Compare un menu con due opzioni: "read data from file" e "read data from keyboard". Se avete gia' salvato i vostri dati in un file, selezionate la prima opzione. Altrimenti selezionate "read data from keyboard".
4. Supponeniamo che abbiate selezionato il bottone per l'immissione dei dati da tastiera ("read data from keyboard"): compare una finestra che richiede il nome del file in cui i dati dovranno essere memorizzati. Digitate il nome desiderato nel campo contrassegnato dall'etichetta "file" (attenzione: il pointer deve essere all'interno del campo, non importa dove, ma al suo interno, altrimenti cio' che digitate non viene registrato) e clickare sul bottone "ok" o premere il tasto "Enter" (o "Invio") sulla tastiera.

Non includete spazi, barre, parentesi e in generale caratteri "speciali" nel nome del file. Come separatori di parole potete usare il carattere dash (trattino: "-") o underscore (trattino basso: "_"). Quindi, ad esempio: pinco_pallino.dat o pinco-pallino.dat vanno bene, pinco_pallino.dat, pinco/pallino.dat o titolazione(Ag) NON vanno bene. (il carattere \square sta ad indicare uno spazio)
5. La finestra precedente scompare e ne compare un'altra in cui vengono immessi i dati. Per poter digitare i dati, il pointer deve essere all'interno della finestra. I dati vengono digitati separati da uno o piu' spazi. La sequenza in cui vengono immessi i dati e' quella con cui sono stati raccolti: $V_1 \text{ ddp}_1 V_2 \text{ ddp}_2 V_3 \text{ ddp}_3 \dots$. Si puo' andare a capo dopo ogni coppia. Ad esempio:

0.0	854.00
2.0	873.00
4.0	893.00
6.0	914.00
8.0	930.00
...	...

Terminato di immettere i dati, si clicca sul bottone “ok”.

6. La finestra precedente scompare e nella regione centrale viene tracciato il diagramma della curva di titolazione. Inoltre, nella regione superiore, diventano sensibili i bottoni “plotter”, “model” e “output”. Il bottone “plotter”, se attivato col tasto sinistro del mouse (clickare e tenere premuto il tasto), mostra un menu con le seguenti opzioni:

- (a) “track”: selezionando questa opzione e spostando il mouse nel diagramma della curva di titolazione, si possono leggere le corrispondenti coordinate nella parte inferiore della finestra del programma
- (b) “click”: simile al precedente. Se si pigia il tasto sinistro del mouse nel diagramma e poi lo si rilascia, vengono mostrate le coordinate del solo punto in cui si trovava il mouse al momento del rilascio del tasto
- (c) “cut”: selezionando questa opzione si puo’ aprire una finestra nel diagramma tale che tutti i punti sperimentali al suo interno verranno esclusi dalla procedura di best fit. Importante: la finestra si deve aprire solo lungo la direzione NordOvest-SudEst.
- (d) “select”: e’ il complemento della precedente opzione. Selezionando “select” si puo’ aprire una finestra nel diagramma tale che solo i punti sperimentali al suo interno verranno inclusi nella procedura di best fit. Importante: anche in questo caso la finestra si deve aprire solo lungo la direzione NordOvest-SudEst.
- (e) “correct for dilution”: applica la trasformazione:

$$\begin{array}{ccc}
 V_0 & \Lambda_0 & V_0 \frac{V^\circ + V_0}{V^\circ} \times \Lambda_0 \\
 V_1 & \Lambda_1 & V_1 \frac{V^\circ + V_1}{V^\circ} \times \Lambda_1 \\
 V_2 & \Lambda_2 & \rightarrow V_2 \frac{V^\circ + V_2}{V^\circ} \times \Lambda_2 \\
 & \dots & \dots \\
 V_n & \Lambda_n & V_n \frac{V^\circ + V_n}{V^\circ} \times \Lambda_n
 \end{array}$$

per titolazioni conduttometriche

- (f) “restore”: selezionando questa opzione si ripristinano nel diagramma tutti i punti sperimentali eventualmente esclusi in precedenza con le opzioni “cut” o “select”

Utilizzando le opzioni “cut” e/o “select” del menu “plotter”, isolare la porzione di curva sperimentale su cui verra’ applicata la procedura di best fit.

In particolare, tenete presente che:

- (a) Per le curve di titolazione conduttometrica i punti sperimentali in un intorno del punto finale **vanno scartati** (perche' in questa regione nessuno dei due reagenti e' in largo eccesso rispetto all'altro e quindi l'equilibrio di reazione e' meno spostato verso destra di quanto lo sia molto prima o molto dopo il punto finale: cio' fa si' che l'andamento della curva di titolazione in questa regione non sia del tipo semplice visto a lezione)
 - (b) Per le curve di titolazione potenziometrica, viceversa, bisogna eseguire il fit **solo sui punti sperimentali che si trovano in un ristretto intorno del punto finale** (in totale una decina, quindicina al massimo; in ogni caso, non meno di 7, perche' il modello analitico usato per fittare i dati sperimentali contiene 7 parametri). Il motivo e' che il modello analitico usato per approssimare la curva di titolazione potenziometrica riproduce bene il salto in corrispondenza al punto finale, ma non altrettanto bene i tratti relativamente piatti che si osservano prima e dopo
7. Attivare il menu "model" (pigiare e tenere premuto il tasto sinistro del mouse) e selezionare il modello adatto alla curva di titolazione che si vuole analizzare. Le possibili scelte sono:
- (a) "sigmoid" e' un modello sigmoide
 - (b) "cubic" e' un polinomio di terzo grado
 - (c) "cuspid" e' un modello in grado di approssimare curve sigmoidi troncate
 - (d) "V shape" e' un modello per approssimare i due tratti rettilinei delle curve di titolazione conduttometrica
8. Dopo aver selezionato il modello appropriato, il bottone "fit" diventa sensibile. Selezionandolo si attiva la procedura di best fit del modello scelto sui punti sperimentali precedentemente selezionati.
9. Il risultato del best fit viene mostrato sul diagramma e compare una finestra che mostra i valori finali dei parametri e il valore del volume corrispondente al punto finale ("Final point:"), di cui si prende nota per il calcolo della quantita' di analita.
10. Il bottone "output", se attivato col tasto sinistro del mouse (clickare e tenere premuto il tasto), mostra un menu con le seguenti opzioni:
- (a) **quick print**: selezionando questa opzione si puo' ottenere una stampa su carta di quanto mostrato nella finestra del programma. L'opzione richiede il titolo del plot, un'etichetta per l'asse delle ascisse, un'etichetta per l'asse delle ordinate e il comando di stampa (per quest'ultimo va bene lasciare in bianco). Clickando su "ok" si ottiene la stampa.
 - (b) **write clc data to disk**: selezionando questa opzione si puo' tabulare in un file la funzione con cui e' stata approssimata la curva di titolazione. Compare una finestra in cui si possono specificare il

valore minimo e massimo dell'ascissa per cui la funzione verra' tabulata, nonche' il numero di punti che verra' calcolato. Inoltre e' possibile specificare il nome del file in cui i dati calcolati verranno memorizzati.

Stima del valore di pK_A

1. Determinate il volume corrispondente al punto finale come illustrato nella sezione precedente
2. Annotate il valore del volume finale e clickate sul bottone "Ok".
3. Selezionate "restore" dal menu "plotter" per riottenere tutti i punti sperimentali.
4. Con le opzioni "cut" e/o "select" del menu "plotter" selezionate una regione centrata approssimativamente sul volume di semiequivalenza. Notate che per una curva di titolazione relativa ad un acido monoprotico c'e' un unico volume di semiequivalenza a $(1/2) V_E$, mentre per una curva di titolazione relativa ad un acido diprotico ci sono 2 volumi di equivalenza, V_{E_1} e V_{E_2} , e 2 volumi di semiequivalenza, situati a $(1/2) V_{E_1}$ e $(3/2) V_{E_1}$, rispettivamente.
5. Selezionate l'opzione "cubic" dal menu "model"
6. Fittate la regione selezionata clickando sul bottone "fit"
7. Nella prima delle due regioni di testo sottostanti la label "Single values" della finestra che mostra il risultato del fit, digitate la meta' del valore del volume finale determinato piu' sopra (punto 2), concludendo con un "Invio": nella regione di testo a fianco compare il valore di pH corrispondente al valore di volume che avete appena digitato. Questa e' la stima del pK_A .