

Titolazione potenziometrica acido forte (HCl) base forte (NaOH)

Materiale occorrente:

- una pipetta a due tacche da 25 ml;
- una buretta Schellbach da 50 ml;
- un becher da 400 ml;
- un agitatore magnetico;
- un'ancoretta;
- un piaccametro.

Reattivi:

- soluzione titolata di NaOH 0,1000 M;
- soluzione di HCl circa 0,1 M;
- acqua distillata.

Pericoli:

- non vi sono pericoli nell'esecuzione dell'esperienza se non la manipolazione della vetreria, che se si rompe diventa tagliente;
- non vi sono sostanze pericolose nell'esecuzione dell'esperienza.

PRINCIPIO

Una soluzione di acido cloridrico circa 0,1 molare (M) non può essere definita a titolo noto, ovvero con una concentrazione con un'accuratezza fino alla quarta cifra decimale.

Ciò è dovuto al fatto che l'acido in questione non è una sostanza madre e occorre effettuare un'analisi.

Si utilizza allo scopo la soluzione di idrossido di sodio (**NaOH**) 0,1000 M precedentemente standardizzata (titolata).

Nelle titolazioni potenziometriche al posto dell'indicatore si utilizza un piaccametro.

METODICA

Prelevare 25 ml della soluzione di **HCl** da titolare (**circa 0,1 M**), introdurla in un becher da 400 ml e aggiungere circa 100 ml di acqua distillata.

Si introduce nel becher un'ancoretta magnetica e si pone il becher su un agitatore magnetico (figura 1).

Nel frattempo si prepara la buretta nel seguente modo:

- 1) si condiziona la buretta sciacquandola tre volte con piccole quantità (5-10 ml alla volta) di soluzione di idrossido di sodio (**NaOH**) a titolo noto circa 0,1000 M;
- 2) si riempie la buretta col reattivo (**NaOH**);
- 3) si fa scendere il livello della soluzione all'interno della buretta fino a quando la linea spezzata della riga blu stampata sul retro della buretta Schellbach non è allineata allo zero della scala stampata frontalmente sulla medesima buretta.

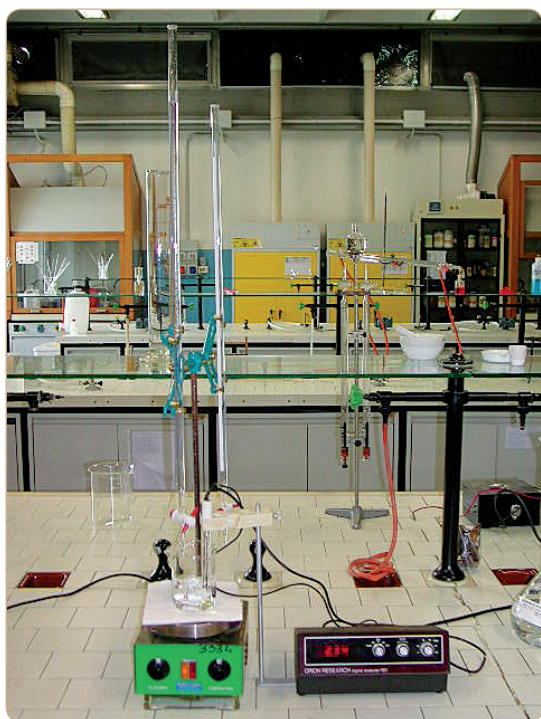


Figura 1

Apparecchiatura per la titolazione potenziometrica

Fare attenzione che all'interno della buretta non vi siano bolle d'aria, perché queste produrrebbero un errore nella misura del volume.

Attenzione: per evitare l'errore di parallasse allineare gli occhi alla linea spezzata della buretta Schellbach, regolando l'altezza della stessa per mezzo della pinza ragno di supporto.

Una volta pronta la buretta si inizia la vera titolazione, aggiungendo la soluzione di **NaOH** con una velocità di massimo due gocce al secondo.

Si esegue la titolazione registrando i valori di pH ad ogni aggiunta di titolante (**NaOH**), producendo uno schema analogo a quello mostrato in tabella 1.

ml NaOH 0,1M	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{ml}$
0,00	1,66	
2,00	1,67	0,0050
3,95	1,69	0,0103
6,00	1,73	0,0195
8,02	1,77	0,0198
14,00	1,93	0,0268
18,00	2,02	0,0225
20,00	2,18	0,0800
22,00	2,31	0,0650
22,95	2,38	0,0737
24,00	2,48	0,0952
25,00	2,61	0,1300
25,50	2,68	0,1400
26,00	2,76	0,1600
27,00	3,01	0,2500
28,00	3,63	0,6200
28,45	8,18	10,1111
30,00	10,74	1,6516
32,00	11,06	0,1600
34,00	11,20	0,0700
38,00	11,35	0,0375
40,00	11,39	0,0200
42,00	11,41	0,0100
44,00	11,44	0,0150
46,00	11,46	0,0100
48,00	11,48	0,0100
50,00	11,50	0,0100

Tabella 1 Dati della titolazione potenziometrica

Con i dati della tabella si costruisce un grafico sigmoideale (figura 2) sulle cui ascisse si trovano i millilitri aggiunti di soluzione di NaOH 0,1000 M e sulle ordinate i valori di pH corrispondenti ad ogni aggiunta.

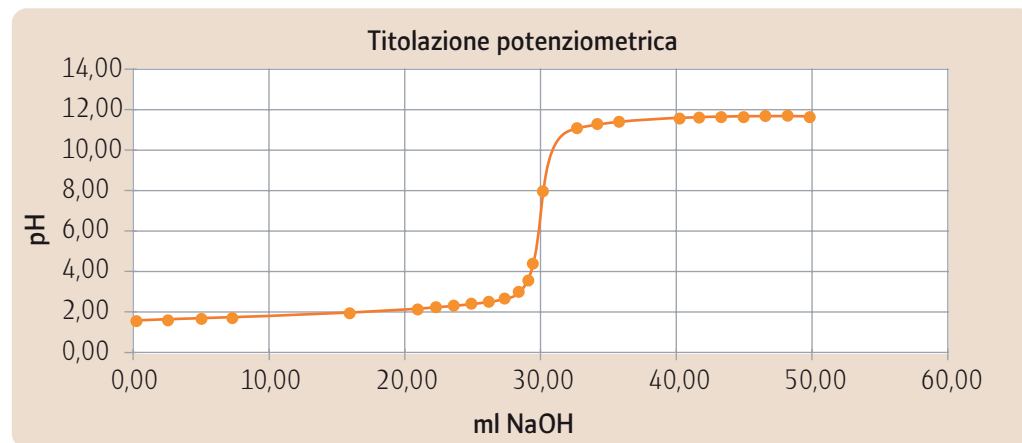


Figura 2

Grafico della titolazione potenziometrica

Il punto equivalente si estrapola graficamente col metodo della derivata prima.

Il grafico della derivata prima si ottiene ponendo:

- sulle ascisse i ml di NaOH 0,1 M;
- sulle ordinate il rapporto tra la differenza di due valori di pH consecutivi ($\text{pH}_{2\text{ml}} - \text{pH}_{0\text{ml}}$) diviso la differenza dei valori di ml di NaOH aggiunti corrispondenti ($\text{ml}_{2\text{ml}} - \text{ml}_{0\text{ml}}$).

Nella figura 3 è riportato il grafico ottenuto.

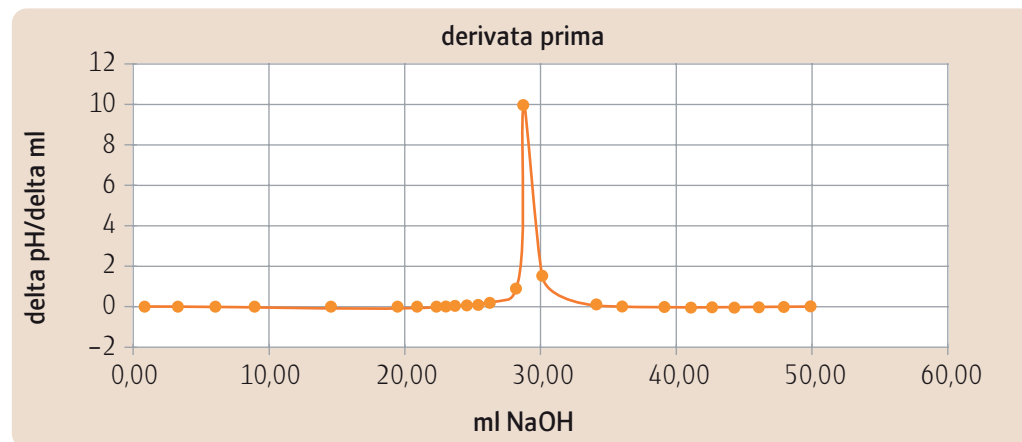


Figura 3

Grafico della derivata prima della titolazione potenziometrica

Dal grafico estrapiamo il punto equivalente proiettando sulle ascisse la retta partente dal punto più alto del picco del grafico e parallela all'asse delle ordinate.

Nell'esempio proposto il volume equivalente risulta 28,45 ml.

CALCOLI

Una volta ottenuto il valore dei ml di NaOH 0,1 M si ha:

$$M_{\text{NaOH}} \cdot (\text{ml}_{\text{NaOH}} / 1.000 \text{ ml/l}) = M_{\text{HCl}} \cdot \text{ml}_{\text{HCl}} / 1.000 \text{ ml/l}$$

1.000 e 1.000 si semplificano e si ottiene la molarità analitica incognita della soluzione circa 0,1 molare di acido cloridrico:

ml NaOH 0,1M	pH
0,00	1,66
2,00	1,67
3,95	1,69
6,00	1,73
8,02	1,77
14,00	1,93
18,00	2,02
20,00	2,18
22,00	2,31
22,95	2,38
24,00	2,48
25,00	2,61
25,50	2,68
26,00	2,76
27,00	3,01
28,00	3,63
28,45	8,18
30,00	10,74
32,00	11,06
34,00	11,20
38,00	11,35
40,00	11,39
42,00	11,41
44,00	11,44
46,00	11,46
48,00	11,48
50,00	11,50

Figura 4

Creazione della tabella

$$M_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{NaOH}} / m_{\text{HCl}}$$

Per cui:

$$M = 0,1000 \text{ moli/l} \cdot 25\text{ml} / 28,45 \text{ ml} = 0,0879 \text{ M}$$

Ottenere questi grafici può sembrare difficoltoso, ma l'utilizzo di un foglio di calcolo elettronico facilita di molto l'operazione.

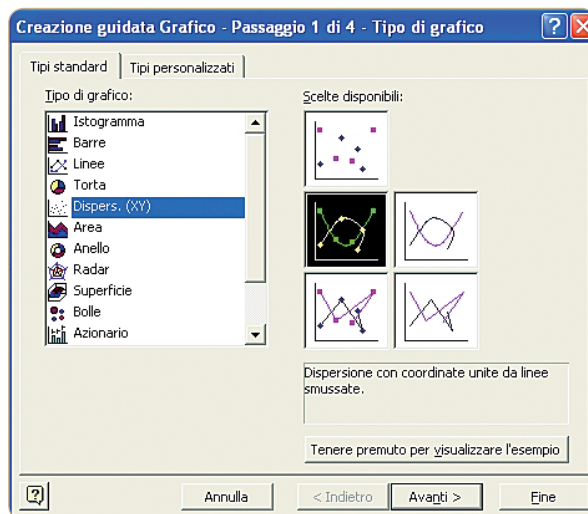


Figura 5

Scelta del tipo di grafico

Il primo grafico (figura 2) si ottiene semplicemente costruendo una tabella (figura 4) che riporta nella colonna di sinistra i valori dei volumi (ml) di NaOH 0,1 M aggiunti, e nella colonna di destra il pH misurato (come nella tabella 1).

Si selezionano col tasto sinistro del mouse le due colonne e si clicca sull'icona «Creazione guidata grafico» della barra degli strumenti.

Si apre la finestra omonima, nella quale si seleziona «Dispers (x,y)».

Delle scelte disponibili si sceglie la seconda (figura 5) e si clicca sul pulsante «Avanti».

Compare un'anteprima del grafico: cliccare ancora sul pulsante «Avanti».

A questo punto compare la finestra con le opzioni:

- titolo del grafico (titolazioni potenziometriche);
- asse dei valori delle (x) (ml NaOH 0,1 M);
- asse dei valori delle (y) (pH);

Dopo aver impostato le opzioni si clicca sul pulsante «Avanti».

Compare l'ultima finestra e si clicca sul pulsante «Fine».

Si ottiene così un grafico simile a quello di figura 2.

Il grafico della derivata prima si costruisce nel modo seguente:

- si copia il Foglio 1 (che contiene la tabella precedentemente descritta) nel Foglio 2, puntando col tasto sinistro del mouse (tenendo premuto contemporaneamente il tasto CTRL della tastiera) sulla dicitura «Foglio 1», trascinandolo poi nel «Foglio 2», rilasciando infine il tasto control e il tasto sinistro del mouse;
- si incolonnano poi solo i valori dei volumi (in ml) aggiunti di NaOH 0,1 M nella colonna «A» del foglio elettronico e i rispettivi valori di pH misurati nella colonna «B»;

- nella colonna «C», in corrispondenza della cella C2, si digita: $=(B2-B1)/(A2-A1)$ e si dà l'invio;
- si clicca nuovamente sulla cella C3 e si posiziona il puntatore del mouse sul vertice inferiore destro della stessa cella fino a che non compare una piccola croce nera;
- successivamente si clicca sulla croce col tasto sinistro del mouse e si trascina (drag and drop) per tutta la lunghezza della colonna;
- si ottengono così tutti i valori della derivata prima relativi a tutti i valori del grafico;
- si selezionano col tasto sinistro del mouse, tenendo contemporaneamente premuto il tasto control (ctrl), i dati della colonna «A» relativa ai ml di NaOH 0,1M aggiunti e la colonna «C» relativa alla derivata prima;
- si costruisce il grafico con le modalità già descritte per la costruzione del grafico della curva sigmoide ottenendo un grafico simile a quello di [figura 3](#).



Figura 6

Primo piano della titolazione potenziometrica