

L'analisi volumetrica

Generalità

Le titolazioni o standardizzazioni sono delle tecniche analitiche molto accurate che ci consentono di determinare la concentrazione analitica o titolo di una determinata sostanza o soluzione. Sono accurate perché si possono esprimere alla quarta cifra di concentrazione normale (**N**) o molare (**M**); sono precise perché molto riproducibili. È tuttavia importante attenersi rigorosamente alle metodiche.

Principio

Le titolazioni si basano sul principio dell'equivalenza chimica in base al quale in qualsiasi reazione quantitativa (irreversibile), che avviene con due reagenti, gli equivalenti del primo reagente devono «equivalere» a quelli del secondo. Questo principio è una diretta applicazione di quello di conservazione della massa.

Ricordiamo brevemente il concetto di normalità (**N**): è un'unità di concentrazione chimica che esprime il numero di equivalenti di soluto presenti in 1 litro di soluzione. Il numero di equivalenti (n_{eq}) è il rapporto tra la massa in grammi del soluto (**Mg**) e la sua massa equivalente (**ME**):

$$n_{eq} = Mg / ME$$

La massa equivalente (**ME**) è data dal rapporto tra la massa molecolare del soluto (**MM**) e la valenza della sostanza (**Z**):

$$ME = MM / Z$$

Infine si ha che la normalità è data dalla seguente relazione:

$$N = Mg \cdot Z / MM \cdot V$$

dove il volume **V** è espresso in litri. La valenza (**Z**) viene data, ad esempio, dal numero di ioni idrogeno che può sviluppare un acido, o dal numero di ossidrili che può sviluppare una base. Per maggiore semplicità di calcolo le esperienze che vedremo nel seguito della trattazione coinvolgeranno solamente sostanze monovalenti (**Z = 1**), perciò il numero degli equivalenti (n_{eq}) sarà uguale al numero delle moli (**n**):

$$n_{eq} = Mg \cdot Z / MM = Mg \cdot 1 / MM = Mg / MM = n$$

Indicatori

Per poter eseguire una titolazione si deve operare con una metodica che, da una variazione chimico-fisica della soluzione, ci permetta di individuare il punto in cui, aggiungendo il reagente 2 al reagente 1, le moli della sostanza 1 equivalgono a quelle della sostanza 2. Per questo scopo vengono impiegati gli **indicatori**, sostanze che sviluppano una particolare colorazione a seconda dell'ambiente chimico in cui si trovano, in funzione ad esempio del pH, della presenza di particolari ioni ecc. Gli indicatori acido-base manifestano colorazioni diverse in funzione del pH delle soluzioni, quindi possono essere impiegati per reazioni che variano repentinamente il pH (le reazioni acido-base).

Standard primari (o sostanze madri)

Queste sostanze hanno un grado di purezza elevatissimo (> 99%), un'elevata stabilità chimica, assorbono poca acqua dall'umidità dell'aria e hanno una temperatura di decomposizione elevata. Quando il gel di silice è di colore azzurro è secco, quando il colore diventa rosa è umido. Queste caratteristiche conferi-

scono a tali sostanze la possibilità di produrre quantità pesate o soluzioni a titolo noto fino alla quarta cifra decimale.

Errori

Le metodiche delle determinazioni analitiche devono essere eseguite in maniera accurata perché vi sono molte probabilità di incorrere in errori. Partendo dal presupposto teorico che non esistono misure esatte possiamo dare delle indicazioni per minimizzare gli errori, in particolar modo per quanto riguarda

le **pesate analitiche**. Queste ultime riguardano gli standard primari (sostanze madri). Negli attuali laboratori si effettuano con moderne bilance analitiche (FIGURA 1), che hanno una sensibilità di 0,0001 g (decimo di milligrammo) e sono state costruite con criteri che ne fanno degli strumenti accurati, precisi e affidabili.



FIGURA 1 Una moderna bilancia analitica



FIGURA 2 Un essiccatore. Quando il gel di silice è di colore azzurro è secco, quando il colore diventa rosa è umido

Quindi è difficile che tali strumenti siano fonti di errore a meno che non siano fuori tara o mal funzionanti. Nell'operazione della pesata analitica si deve stare attenti al contenuto di umidità posseduto dallo standard primario. Si deve perciò seccare la sostanza in stufa a 110°C per 2 ore, e quindi tenerla in essiccatore, così da mantenerne la secchezza (FIGURA 2). L'umidità è fonte di errori notevoli che possono inficiare il valore analitico ottenuto.

Misure di volume

Nelle titolazioni per misurare accuratamente i volumi si possono impiegare matracci tarati, pipette a due tacche e burette. I **matracci tarati** e le **pipette a due tacche** hanno un sistema di misura «ottico»: si devono osservare i menischi a «U» dei liquidi contenuti, che devono essere allineati con le tacche del volume di riferimento segnate sui misuratori.

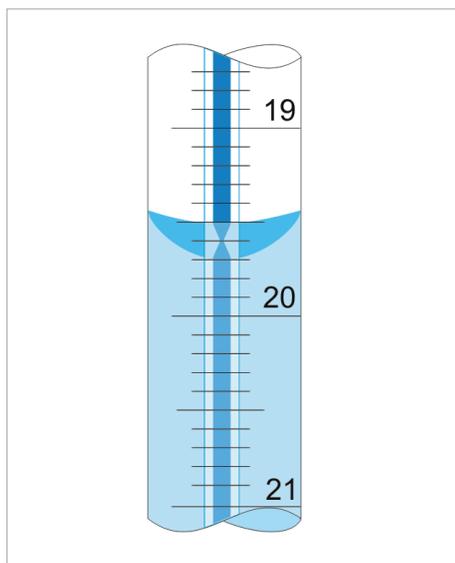


FIGURA 3 Lettura del menisco di una buretta di Schellbach

Altro strumento accurato per la misurazione di volumi è la **buretta**: una colonna di vetro portante sulla parte anteriore una scala stampata. Le burette più diffuse sono le **Schellbach** che portano nel retro, verticalmente, in linea con la scala graduata, una striscia azzurra che provoca un effetto ottico sul menisco del liquido. Si

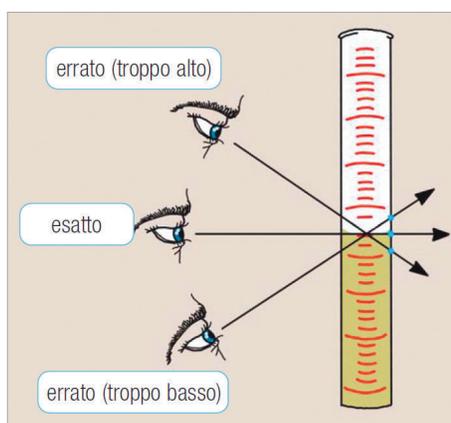


FIGURA 4 L'errore di parallasse

nota a livello del liquido una linea spezzata con due punte, una superiore e una inferiore, convergenti in un punto (FIGURA 3): questo punto rappresenta il livello del liquido. Quando si osservano i menischi dei liquidi o la linea spezzata della buretta di Schellbach si devono allineare gli occhi alla tacca per evitare l'**errore di parallasse** (FIGURA 4).

Quando gli occhi sono al di sopra della tacca, la lettura della misura risulta minore del valore reale, mentre quando gli occhi sono al di sotto della tacca, la lettura della misura risulta maggiore.

Utilizzo della strumentazione per una titolazione

Si regola l'erogazione del reattivo titolante agendo sul rubinetto della buretta, che (per un destrorso) viene impugnato con il pollice, l'indice e il medio della mano sinistra (FIGURA 5). La beuta, nella quale è contenuta la soluzione da titolare, viene tenuta con la mano destra (FIGURA 5) producendo, con l'aiuto dell'articolazione del polso, una rotazione in senso orario o antiorario. Sul ripiano inferiore del sostegno che regge la pinza ragno e la buretta si pone un pezzo di carta bianca, così da rendere più visibile all'analista la colorazione della soluzione contenuta nella beuta (FIGURA 5). Lo sfondo bianco infatti ci aiuta a cogliere meglio la variazione cromatica che si realizza durante la titolazione.



FIGURA 5 L'utilizzo della buretta