

Chimica Analitica

Equilibri in soluzione

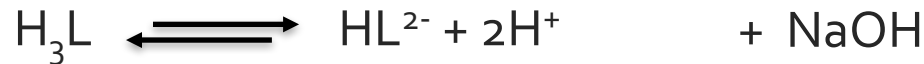
Grafico di titolazione

Come ricavare la curva di titolazione dalle curve di distribuzione

Le curve di distribuzione che abbiamo calcolato servendoci di un foglio Excel, per un acido triprotico, note le costanti di dissociazione, possono essere usate per calcolare il grafico di titolazione.

pH in funzione della quantità di titolante aggiunto

Grafico di titolazione



Per ottenere il grafico di titolazione facciamo uso della relazione di bilancio di carica, che si esprimerà nella forma

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] + 3[L^{3-}]$$

dove $[Na^+]$ è la quantità di base aggiunta. La relazione si riarrangia in

$$[Na^+] = [OH^-] - [H^+] + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] + 3[L^{3-}]$$

$$[Na^+] = \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right) + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] + 3[L^{3-}]$$

Grafico di titolazione

Un grafico di titolazione viene normalmente riportato come pH verso $V_{\text{titolante}}$. Per una migliore valutazione grafica è più utile riportare il pH in funzione del rapporto tra le moli di titolante aggiunto e quelle iniziali dell'acido.



I flessi relativi ai diversi punti di viraggio cadranno a numeri interi, cioè il primo flesso si avrà ad 1 (dopo l'aggiunta di un numero di moli di titolante uguale al numero di moli di acido totale), il secondo a 2 e così via

Grafico di titolazione

$$[Na^+] = \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right) + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] + 3[L^{3-}]$$

$$\frac{[Na^+]}{[H_3L]_T} = \frac{\left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right)}{[H_3L]_T} + \frac{[H_2L^-]}{[H_3L]_T} + 2 \times \frac{[HL^{2-}]}{[H_3L]_T} + 3 \times \frac{[L^{3-}]}{[H_3L]_T}$$

Si calcola il rapporto $\frac{[Na^+]}{[H_3L]_T}$ nello stesso foglio Excel in cui sono stati calcolati i valori delle frazioni delle varie specie dell'acido.

Nel primo membro a destra bisogna considerare la concentrazione dell'acido totale, per cui come vedremo si ottengono delle curve diverse.

Grafico di titolazione

$$\frac{[Na^+]}{[H_3L]_T} = \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right) \frac{1}{[H_3L]_T} + \frac{[H_2L^-]}{[H_3L]_T} + 2 \times \frac{[HL^{2-}]}{[H_3L]_T} + 3 \times \frac{[L^{3-}]}{[H_3L]_T}$$

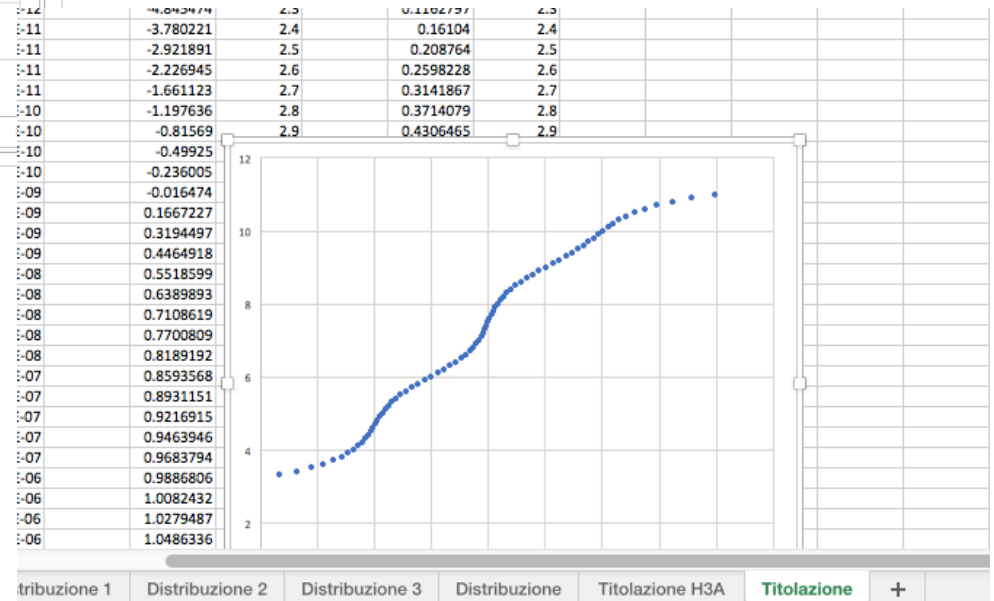
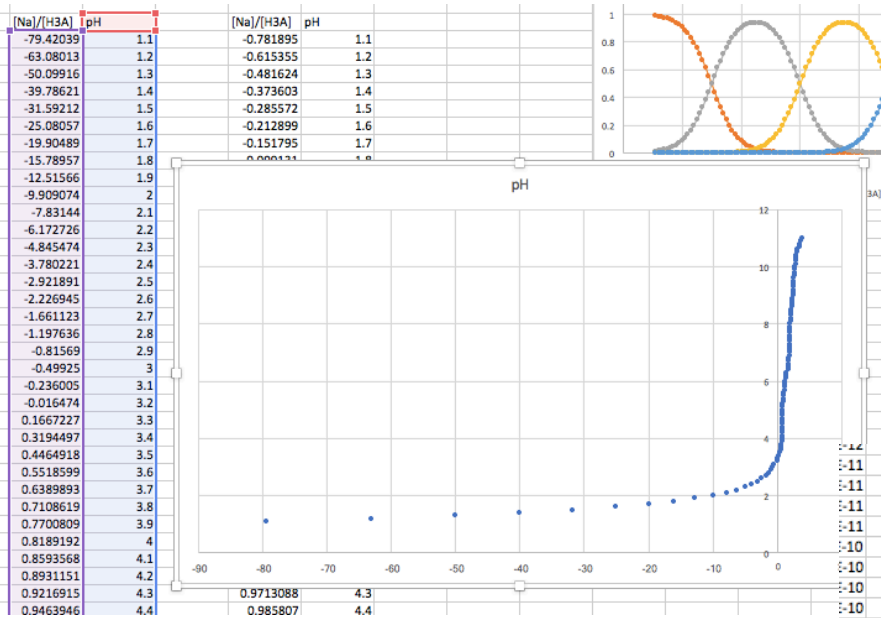
Calibri (Corpo) 12 A A = = =

Generale % 000 .0 .00

H7 $f_x = (((10^{-14})/B7)-B7)/\$B\$2+D7+2*E7+3*F7$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1		[H3A]I	[H3A]I	[H3A]I							pK1	pK2	pK3
2		0.001	1.00E-01								3	6	9
3											Beta1	Beta 2	Beta3
4											1.00E-03	1.00E-09	1.00E-18
5													
6		[H]	[H3A]/[H3A]	[H2A]/[H3A]	[HA]/[H3A]T	[A]/[H3A]T		[Na]/[H3A]	pH		[Na]/[H3A]	pH	
7	1.1	0.0794328	0.9875671	0.0124327	1.565E-07	1.97E-15		-79.42039	1.1		-0.781895	1.1	
8	1.2	0.0630957	0.9843981	0.0156017	2.473E-07	3.919E-15		-63.08013	1.2		-0.615355	1.2	
9	1.3	0.0501187	0.9804373	0.0195623	3.903E-07	7.788E-15		-50.09916	1.3		-0.481624	1.3	
10	1.4	0.0398107	0.975496	0.0245034	6.155E-07	1.546E-14		-39.78621	1.4		-0.373603	1.4	
11	1.5	0.0316228	0.9693456	0.0306534	9.693E-07	3.065E-14		-31.59212	1.5		-0.285572	1.5	
12	1.6	0.0251189	0.961712	0.0382864	1.524E-06	6.068E-14		-25.08057	1.6		-0.212899	1.6	
13	1.7	0.0199536	0.955271	0.0477266	2.392E-06	1.199E-13		-19.99489	1.7		-0.151795	1.7	

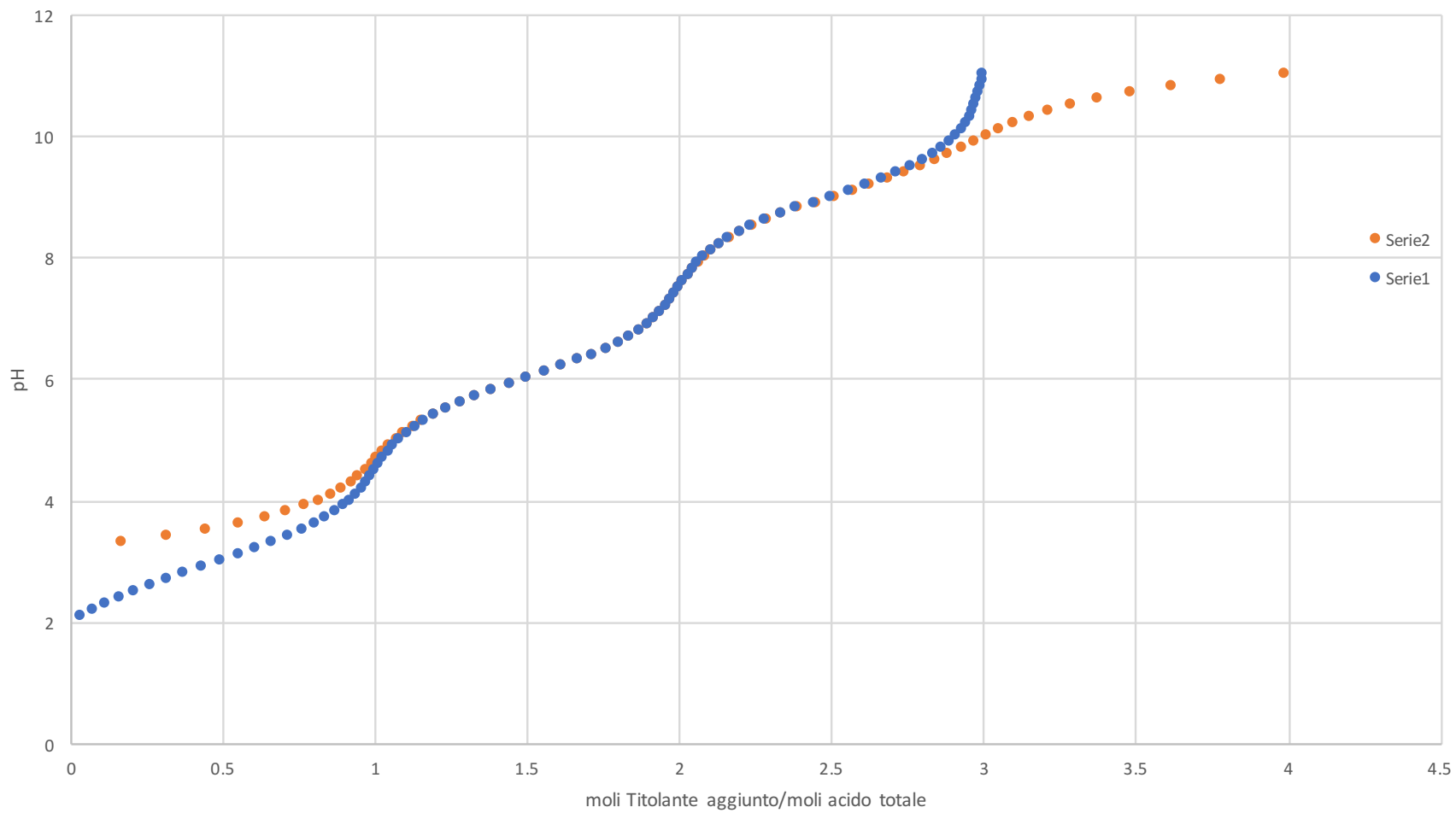
Grafico di titolazione



Titolazione acido triprotico $pK_1=3$, $pK_2=6$, $pK_3=9$

Serie2 0.001M

Serie1 0.1M



Acido - Base

Consideriamo di avere un litro di acqua distillata a pH 7. Se aggiungiamo una goccia (0.05ml) di HCl 0.1M, come varia il pH?

$$C_{HCl_{iniziale}} \times V_{HCl_{iniziale}} = C_{HCl_{finale}} \times V_{HCl_{finale}}$$

$$0.05ml \times 0.1M = C_{HCl} \times 1000ml$$

$$C_{HCl} = \frac{0.05ml \times 0.1M}{1000ml} = 5 \times 10^{-6}M$$

$$pH = -\log(5 \times 10^{-6}) = 5.3$$

Tampone

Una soluzione tampone è una soluzione in grado di contrastare le variazioni di pH dovute all'aggiunta di una certa quantità di acido o di base dall'esterno.

Vediamo graficamente come varia il pH di una soluzione di un acido debole nella zona chiamata zona tampone.

Consideriamo un acido monoprotico con $pK = 5$.

Titolazione Acido monoprotico

0.01M - pK = 5

Incolla

Calibri (Corpo) 12

B2 f_x =1/(1+(10^-5)/(10^-A2))

	A	B	C	D
1	pH	[HA]/[HA]T	[A]/[HA]T	
2	2	0.99900	0.00	
3	2.1	0.99874	0.00	
4	2.2	0.99842	0.00	

Incolla








C2 f_x =1-B2

	A	B	C	D
1	pH	[HA]/[HA]T	[A]/[HA]T	
2	2	0.99900	0.00	
3	2.1	0.99874	0.00	
4	2.2	0.99842	0.00	
5	2.3	0.99801	0.00	
6	2.4	0.99749	0.00	

Titolazione Acido monoprotico

0.01M - pK = 5

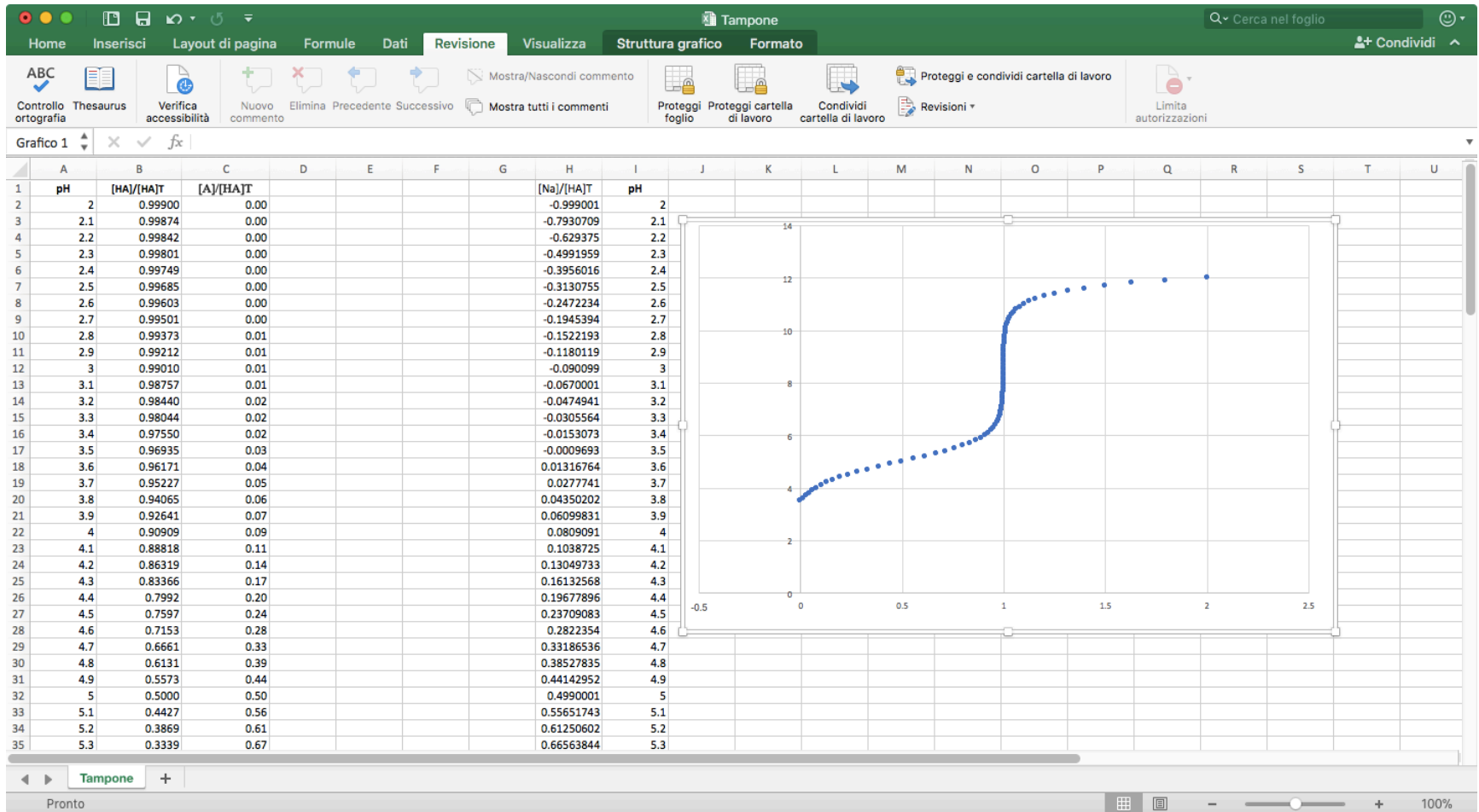
$$\frac{[Na^+]}{[HA]_T} = \frac{\left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]\right)}{[HA]_T} + \frac{[A^-]}{[HA]_T}$$

colla   **G** **C** S   **A**       Unisci e centra  %

$f_x = (((10^{-14}) / (10^{-A2}) - 10^{-A2}) / 0.01) + C2$

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
pH	[HA]/[HA]T	[A]/[HA]T					[Na]/[HA]T	pH	
2	0.99900	0.00					-0.999001	2	
2.1	0.99874	0.00					-0.7930709	2.1	
2.2	0.99842	0.00					-0.629375	2.2	
2.3	0.99801	0.00					-0.4991959	2.3	
2.4	0.99749	0.00					-0.3956016	2.4	
2.5	0.99685	0.00					-0.3130755	2.5	
2.6	0.99603	0.00					-0.2472234	2.6	
2.7	0.99501	0.00					-0.1945394	2.7	
2.8	0.99373	0.01					-0.1522193	2.8	
2.9	0.99212	0.01					-0.1180119	2.9	
3	0.99010	0.01					-0.090099	3	

Titolazione acido



Titolazione

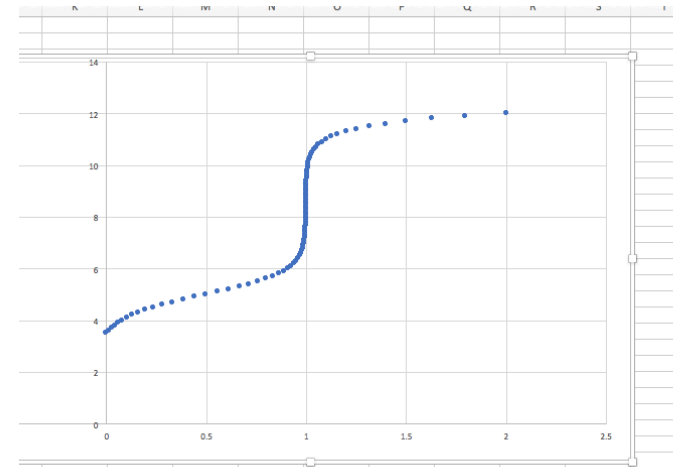
pH in funzione del pK e delle concentrazioni

$$K = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]}$$

$$-\log K = -\log H^+ - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$-\log K + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = -\log H^+$$

$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

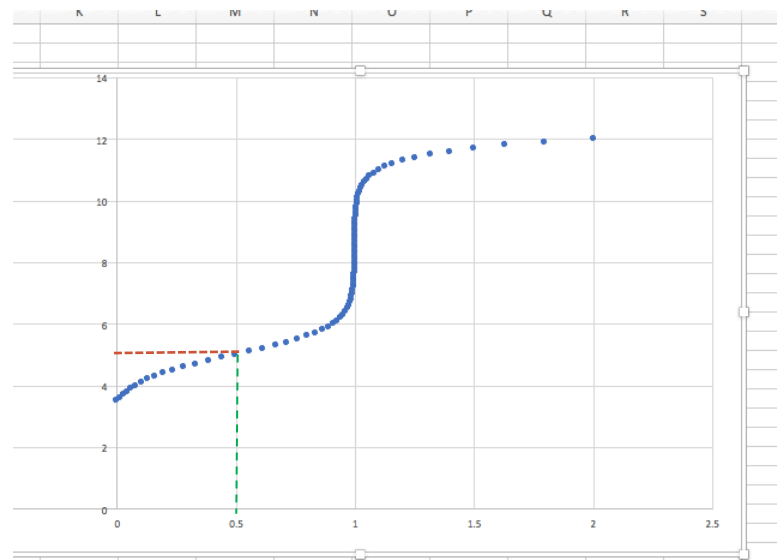


Formula di Henderson-Hasselbach

Titolazione

$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Al punto di semititolazione, cioè quando la concentrazione di acido da titolare [HA] è uguale alla concentrazione della sua base coniugata [A⁻], la formula di Henderson-Hasselbach mostra che il pH è uguale al valore del pK dell'acido in esame.



Tampone

Prendiamo un litro di soluzione tampone 0.01 M, al punto di semititolazione si hanno $[HA]=0.005M$ e $[A^-]=0.005M$.

$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK + \log \frac{moli_{A^-}}{moli_{HA}} = 5 + \log \frac{0.005}{0.005} = 5$$

Supponiamo di aggiungere al litro di soluzione tampone a pH 5, 0.01M, una goccia (0.05ml) di HCl 0.1M, cioè 5×10^{-6} moli.

La formula di Henderson-Hasselbach diventa:

$$pH = pK + \log \frac{moli_{A^-} - moli_{HCl_{agg}}}{moli_{HA} + moli_{HCl_{agg}}} = 5 + \log \frac{0.005 - 0.000005}{0.005 + 0.000005} = 4.999$$

Tampone

Supponiamo di aggiungere al litro di soluzione tampone a pH 5, 0.01M, dieci gocce (o. 5ml) di HCl 0.1M , cioè 5×10^{-5} moli.

$$pH = pK + \log \frac{moli_{A^-} - moli_{HCl_{agg}}}{moli_{HA} + moli_{HCl_{agg}}} = 5 + \log \frac{0.005 - 0.00005}{0.005 + 0.00005} = 4.991$$

Supponiamo di aggiungere al litro di soluzione tampone a pH 5, 0.01 M, dieci gocce (o. 5ml) di HCl 1M , cioè 5×10^{-4} moli.

$$pH = pK + \log \frac{moli_{A^-} - moli_{HCl_{agg}}}{moli_{HA} + moli_{HCl_{agg}}} = 5 + \log \frac{0.005 - 0.0005}{0.005 + 0.0005} = 4.912$$

Tampone

Supponiamo di aggiungere al litro di soluzione tampone a pH 5, 0.01 M, 50 gocce (2.5 ml) di HCl 1M, cioè 2.5×10^{-3} moli.

$$pH = pK + \log \frac{\text{moli}_{A^-} - \text{moli}_{HCl_{agg}}}{\text{moli}_{HA} + \text{moli}_{HCl_{agg}}} = 5 + \log \frac{0.005 - 0.0025}{0.005 + 0.0025} = 4.52$$

Mettiamo in tabella i dati ottenuti con una soluzione tampone a pH 5 0.01M.

moli HCl aggiunte	pH
5×10^{-6}	4.999
5×10^{-5}	4.991
5×10^{-4}	4.912
2.5×10^{-3}	4.52

Tampone

Supponiamo di aggiungere al litro di soluzione tampone a pH 5, 0.001M, una goccia (0.05ml) di HCl 0.1M, cioè 5×10^{-6} moli.

$$pH = pK + \log \frac{\text{moli}_{A^-} - \text{moli}_{HCl_{agg}}}{\text{moli}_{HA} + \text{moli}_{HCl_{agg}}} = 5 + \log \frac{0.0005 - 0.000005}{0.0005 + 0.000005} = 4.991$$

Supponiamo di aggiungere al litro di soluzione tampone a pH 5, 0.001M, dieci gocce (0.5ml) di HCl 0.1M, cioè 5×10^{-5} moli.

$$pH = pK + \log \frac{\text{moli}_{A^-} - \text{moli}_{HCl_{agg}}}{\text{moli}_{HA} + \text{moli}_{HCl_{agg}}} = 5 + \log \frac{0.0005 - 0.00005}{0.0005 + 0.00005} = 4.912$$

Tampone

Supponiamo di aggiungere al litro di soluzione tampone a pH 5, 0.01 M, dieci gocce (o. 5ml) di HCl 1M , cioè 5×10^{-4} moli.

$$pH = pK + \log \frac{moli_{A^-} - moli_{HCl_{agg}}}{moli_{HA} + moli_{HCl_{agg}}} = 5 + \log \frac{0.0005 - 0.0005}{0.0005 + 0.0005}$$

Formula non più valida

Potere tamponante

Il potere tamponante è definito come il numero di moli di un acido forte o di una base forte che determinano una variazione di una unità pH in un litro di soluzione tampone e viene indicato come β e definito dalle relazioni:

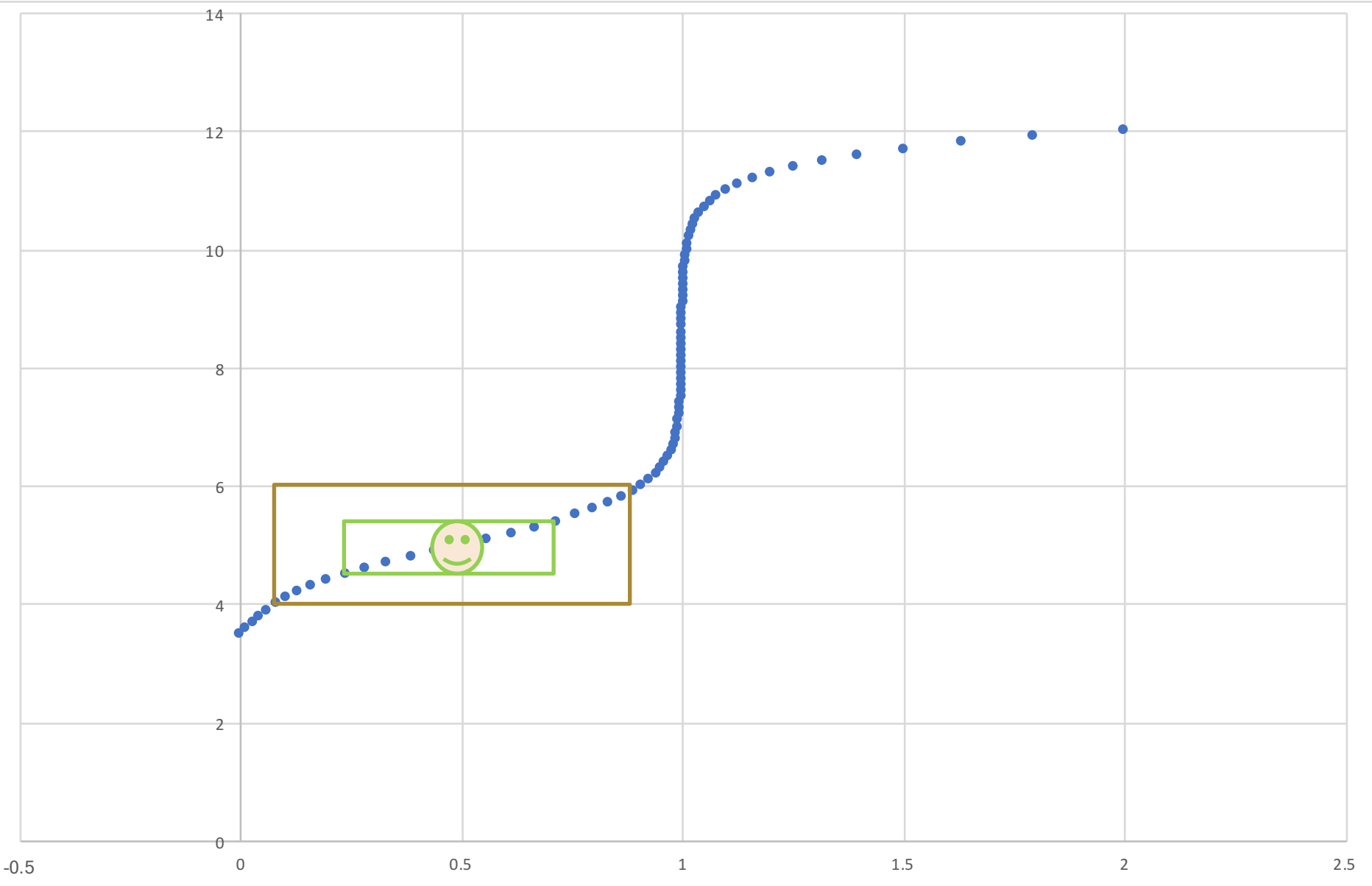
$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = - \frac{dC_a}{dpH}$$

dove dC_b e dC_a sono le moli/litro di una base forte o di un acido forte, rispettivamente, aggiunte al tampone.

Tampone

Mettiamo in tabella i dati ottenuti con la soluzione tampone a pH 5 0.01M e con quella 0.001M.

moli HCl aggiunte	pH (tampone 0.01M)	pH (tampone 0.001M)
5×10^{-6}	4.999	4.991
5×10^{-5}	4.991	4.912
5×10^{-4}	4.912	-----
2.5×10^{-3}	4.52	-----



Tampone

Consideriamo due tamponi , uno (A) ottenuto con una miscela di una parte di base coniugata e tre parti di acido e l'altro (B) l'inverso, sempre con una concentrazione di acido totale 0.01M. I pH iniziali corrispondono a 4.523 e 5.577, rispettivamente

$$pH = pK + \log \frac{moli_{A^-} - moli_{HCl_{agg}}}{moli_{HA} + moli_{HCl_{agg}}} = 5 + \log \frac{0.0025 - moli_{HCl_{agg}}}{0.0075 + moli_{HCl_{agg}}}$$

moli HCl aggiunte	pH 5 (0.01M)	pH 4.523 (0.01M)	pH 5.477 (0.01M)
5×10^{-6}	4.999	4.522	5.476
5×10^{-5}	4.991	4.511	5.466
5×10^{-4}	4.912	4.397	5.368
2.5×10^{-3}	4.52	-----	5.000

Tampone

Se, invece, aggiungiamo al litro di soluzione tampone a pH 5, 0.01M, una goccia (0.05ml) di NaOH 0.1M , cioè 5×10^{-6} moli, la formula di Henderson-Hasselbach diventa:

$$pH = pK + \log \frac{moli_{A^-} + moli_{NaOH_{agg}}}{moli_{HA} - moli_{NaOH_{agg}}} = 5 + \log \frac{0.005 + 0.000005}{0.005 - 0.000005} = 5.001$$

