

Titolazione mediante misure di pH

Francesco Pasa, Andrea Miani, Davide Bazzanella - Gruppo 8 Mercoledì
francescopasa@gmail.com - 14 maggio 2014

Scopo

Come nell'esperienza precedente, anche in questo caso lo scopo è titolare una soluzione di concentrazione incognita. In questo caso, è stata eseguita la titolazione di un acido debole (nel nostro caso CH_3COOH) mediante misure di pH, ovvero misurando la concentrazione di ioni H_3O^+ . Aggiungendo una soluzione basica di concentrazione nota è possibile, misurando l'andamento del pH in funzione del volume di soluzione basica aggiunta, ricavare la concentrazione della soluzione incognita.

Materiale

- Vetreria: beker per titolare, becker per il recupero delle soluzioni di lavaggio, buretta da 25 ml, imbuto, pipette, beuta da 50 ml per NaOH;
- pHmetro con relativo supporto per le due sonde: termometro ed elettrodo a vetro;
- Agitatore magnetico con ancoretta;
- 100 mL di soluzione di CH_3COOH a concentrazione incognita;
- Soluzione 1% di fenolftaleina in etanolo, soluzione 0.1 M di NaOH e acqua distillata;
- Soluzioni tampone di pH 4.01, 7.00 e 9.21 per la taratura del pHmetro;
- Francesco Pasa, Andrea Miani, Davide Bazzanella e una PepsiTM (non vogliamo fare pubblicità...).

Procedura e incertezze

Per prima cosa abbiamo calibrato il pHmetro con tre soluzioni tampone, seguendo le istruzioni riportate nel manuale dello strumento.

Il principio che ci permette di titolare la soluzione è il seguente: l'acido acetico, essendo un acido debole, si dissocia poco in acqua (circa il 4 % a temperatura 25°C), per cui si trova quasi completamente nella forma CH_3COOH . L'NaOH è invece una base forte e quindi, avendo una costante K_B molto alta, si dissocia completamente. Aggiungendo l'idrossido di sodio alla soluzione di acido acetico, avviene la seguente reazione



(gli ioni Na^+ sono spettatori e sono stati omessi dalla formula per rendere la lettura più semplice).

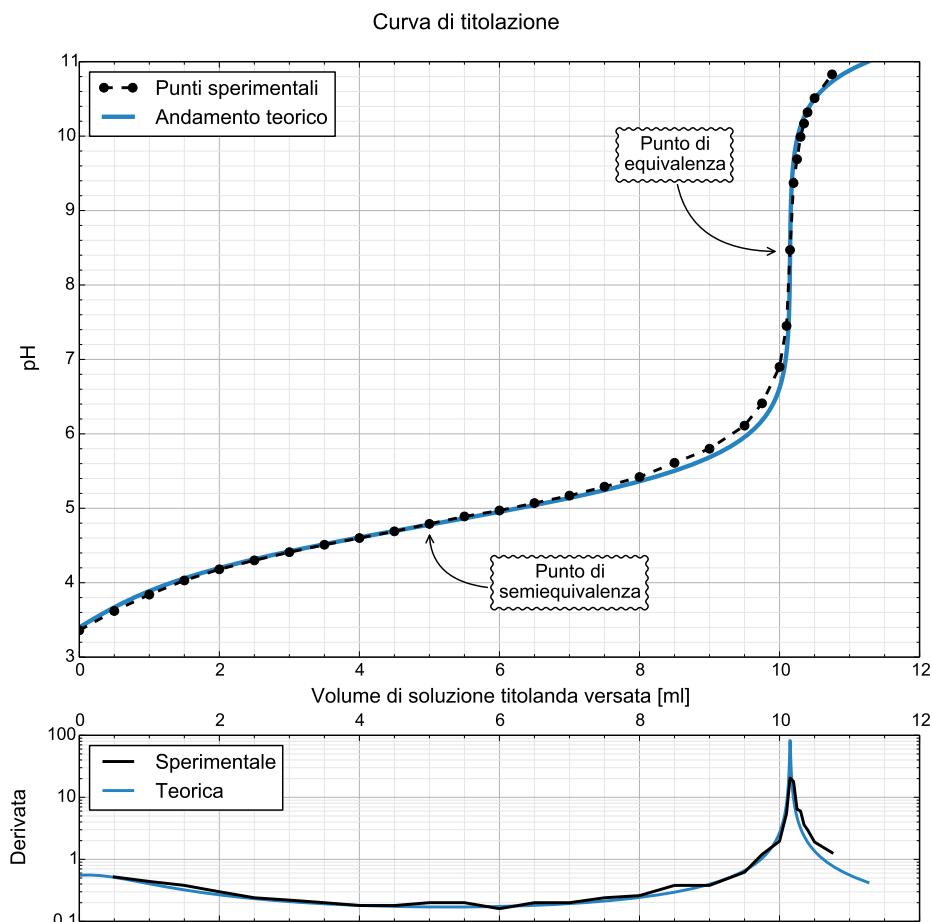
Questa reazione ha una costante di equilibrio $K_{\text{eq}} \simeq 10^9$. Si perviene a tale valore poichè l'acido acetico ha $K_A \simeq 10^{-5}$, quindi l'acetato (CH_3COO^-), che è la sua base coniugata, ha $K_B = K_w/K_A \simeq 10^{-9}$. Essendo la eq. (1) la reazione inversa della reazione dell'acetato con l'acqua, si ha che $K_{\text{eq}} = 1/K_B \simeq 10^9$.

Poichè K_{eq} è molto grande, la (1) è una reazione spostata verso i prodotti. Questo significa che la reazione è quasi stechiometrica; praticamente per ogni NaOH aggiunto una molecola di acido acetico si dissocia producendo acetato (ecco perchè abbiamo messo solo la freccia verso destra).

Si può sfruttare questo fatto nel seguente modo: si aggiunge gradualmente NaOH alla soluzione titolanda misurandone allo stesso tempo il pH. Graficando poi il pH in funzione della quantità di idrossido di sodio aggiunto si individua il punto equivalente, ovvero il punto in cui $n(\text{CH}_3\text{COOH})_i = n(\text{NaOH})$ (il pedice i sta per iniziale), facendo leva sul fatto che la reazione si può considerare stechiometrica. Il punto di equivalenza è il flesso della curva di titolazione. Da questo punto in poi, tutto l'acido acetico è diventato acetato.

Nel nostro caso, avevamo $V_0 = 100$ ml di soluzione a concentrazione incognita di acido acetico. Abbiamo considerato un errore tipo di risoluzione di 0.3 ml sul volume della soluzione di partenza. Abbiamo versato la soluzione in un beker, versandoci poi anche il residuo di lavaggio del matraccio dove era contenuta. In questo modo abbiamo trasferito quanto più CH_3COOH possibile nel beker. Abbiamo quindi aggiunto un paio di gocce di soluzione di fenolftaleina, che è un indicatore che cambia colore quando si supera il punto di equivalenza in modo da avere un riscontro visivo di quello che succede nel beker.

Figura 1: Le curva di titolazione ottenuta è tipica di un acido debole. Le caratteristiche peculiari sono il punto di equivalenza, ovvero il punto in cui il numero di moli di acido e quelle di idrossido sono uguali. Come si vede chiaramente la pendenza della curva è massima attorno al punto di equivalenza, fatto che ci permette di individuarlo facilmente grazie al grafico della deriva della curva. Un'altra caratteristica importante è la zona attorno al punto di semiequivalenza. Questa parte della curva è la regione di buffer, dove la soluzione si comporta da tampone, ovvero mantiene il pH circa costante. Infatti la derivata della curva è molto piccola. Questo fatto si può sfruttare se è necessario mantenere il pH il più possibile costante, per esempio per le soluzioni di taratura del pHmetro. Infine è riportata la curva teorica ricavata dall'equazione (6). Le incertezze non sono riportate in quanto non visibili.



Mediante la buretta si è poi versato nel beker la soluzione 0.1 M (valore di cui abbiamo trascurato incertezza) di NaOH, inizialmente a passi di 0.5 ml, poi, in prossimità del punto equivalente, goccia per goccia. Abbiamo annotato per ogni passo, valore del pH (misurato col pHmetro) e volume totale di soluzione di idrossido di sodio versato. L'incertezza sul pH è 0.003 (incertezza tipo di risoluzione), mentre quella sul volume versato, che è la differenza tra due letture di volume, vale 0.02 ml.

Dopo aver raggiunto il punto di equivalenza abbiamo continuato a versare soluzione di NaOH per ottenere una curva di titolazione completa. Ci siamo fermati poco prima che la soluzione raggiungesse pH = 11, per evitare di rovinare l'elettrodo del pHmetro.

Dati e risultati

Il grafico della curva di titolazione da noi ottenuto è riportato in Figura 1. Abbiamo quindi ricavato graficamente il volume V_{eq} e il pH del punto di equivalenza. Poichè abbiamo misurato un punto sperimentale che è risultato essere molto vicino al flesso (si veda grafico della derivata), si è deciso di considerare quel punto come il "vero" punto equivalente.

Quindi poichè in quel punto vale $n(\text{CH}_3\text{COOH})_i = n(\text{NaOH})$, si può ricavare il numero di moli di acido acetico inizialmente presenti e quindi la concentrazione (il volume iniziale era di $V_0 = 100$ ml).

$$C_0 = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})_i}{V_0} = \frac{n(\text{NaOH})}{V_0} = \frac{VC}{V_0} = 10.15 \pm 0.04 \text{ mmol l}^{-1} \quad (2)$$

dove $C = 0.1$ M e V sono rispettivamente la concentrazione e il volume aggiunto della soluzione di NaOH.

Occorre notare che questo valore indica la concentrazione $C_0 = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$ (per brevità si è indicato l'acetato con Ac^- e l'acido acetico con HAc) presente nella soluzione e tiene conto del 4% di acetato già presente all'inizio.

Un semplice calcolo alternativo. Similmente a quanto fatto nell'ultimo paragrafo, è possibile ricavare in modo grezzo una stima della concentrazione conoscendo solo il pH iniziale e la costante di equilibrio, senza la curva di titolazione.

La formula che ci permette di calcolare la concentrazione si può ricavare impostando il sistema (5), che tiene conto delle costanti di equilibrio e dei bilanci di massa e carica.

$$C_p = \frac{10^{-2 \cdot \text{pH}} + K_A \cdot 10^{-\text{pH}}}{K_A} = 11.39 \pm 0.02 \text{ mmol l}^{-1} \quad (3)$$

Il valore ottenuto è simile, anche se non compatibile con quello ottenuto in precedenza. Esso dà comunque una stima indicativa della concentrazione.

Stima della costante di equilibrio I dati che abbiamo ottenuto sono utili per stimare la costante di equilibrio K_A dell'acido acetico a temperatura ambiente. Per ricavare questo importante parametro, che abbiamo usato più volte nella relazione, si sfrutta il punto di semiequivalenza.

Sempre sfruttando il fatto che la reazione (1) può essere considerata stechiometrica, è interessante considerare cosa accade nel punto $V_{\text{eq}}/2$. In questo particolare punto, trascurando la concentrazione iniziale di acetato, si ha che $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}]$. Perciò la legge di azione di massa (prima parte della (7)), diventa

$$K_A = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4)$$

Misurando il pH possiamo ricavare la costante di equilibrio! Abbiamo quindi preso il punto sperimentale più vicino a $V_0/2$ (abbiamo anche provato a fare un'interpolazione lineare tra i due punti più vicini, ottenendo un risultato identico entro l'incertezza), ottenendo $pK_A = \text{pH} = 4.79$ da cui $K_A = 10^{-\text{pH}} = (1.62 \pm 0.01) \times 10^{-5}$. Sebbene l'ordine di grandezza del risultato sia corretto, il valore ottenuto non è compatibile con il valore 1.74×10^{-5} riportato in letteratura. Chiaramente la stima dell'incertezza è sottostimata.

Andamento teorico della curva di titolazione. È possibile, conoscendo la concentrazione C_0 , la costante di dissociazione di acqua e acido acetico e la concentrazione della soluzione titolante, calcolare a posteriori la curva di titolazione. Questo si ottiene considerando il seguente sistema di equazioni

$$\left\{ \begin{array}{ll} K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] & \text{Protolisi dell'acqua} \\ K_A = [\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HAc}] & \text{Dissociazione dell'acido acetico} \\ C_0 = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] & \text{Bilancio di massa dell'acido} \\ CV/(V + V_0) = [\text{Na}^+] & \text{Bilancio di massa dell'idrossido} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] & \text{Conservazione della carica} \end{array} \right. \quad (5)$$

dal quale si può ricavare la seguente equazione

$$\frac{CV}{C_0 V_0} = \frac{K_A}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \left(\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] \right) \quad (6)$$

che fornisce la formula della curva di titolazione. In particolare, poichè è difficile isolare la variabile $[\text{H}_3\text{O}^+]$ in funzione di V , essendo un'equazione di 3° grado per la prima variabile, è conveniente prendere V come variabile dipendente (dall'equazione sopra è facile ricavarla). Per graficare la curva è poi sufficiente tracciarla ad assi invertiti (come $x = g(y)$). La curva ottenuta è riportata nel grafico in Figura 1.

È anche importante notare che dal sistema (5) si possono ricavare tutte le formule usate nei precedenti paragrafi. Per esempio si può calcolare il rapporto tra acetato e acido acetico all'inizio dell'esperimento. Basta conoscere la costante di equilibrio per l'acido acetico, che a 25°C vale $K_A = 1.74 \times 10^{-5}$, e il pH iniziale della soluzione, che era 3.36.

$$K_A = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} \implies \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \simeq 4\% \quad (7)$$

Conclusione

Possiamo dire che l'esperienza è stata portata a termine positivamente. Abbiamo utilizzato il pHmetro per analizzare il pH della soluzione a concentrazione incognita di CH_3COOH in funzione dell'aggiunta di una soluzione basica 0.1 M di NaOH e in tal modo determinare la titolazione di quella incognita. Il valore ottenuto per la concentrazione della soluzione incognita è di $10.15 \pm 0.04 \text{ mmol l}^{-1}$ ed è in linea con le aspettative in quanto è contenuto nel range tale per cui $\gamma_a \simeq 1$.

L'esperienza è stata interessante anche per altri motivi. Innanzitutto siamo contenti di aver ricavato la curva di titolazione e di vedere che concorda così bene con i dati sperimentali. In secondo luogo, avendo fatto la titolazione goccia per goccia vicino al punto di equivalenza, ci siamo fatti un'idea del volume di una goccia, che è circa 0.05 ml. Ora possiamo calcolare quanta acqua viene sprecata a causa di un rubinetto rotto!!!

Bonus: pH della PepsiTM

Con una lattina di PepsiTM comprata ai distributori automatici fuori dal laboratorio, abbiamo prodotto e misurato con il pHmetro prima una soluzione diluita al 10% in volume e poi una soluzione non diluita di PepsiTM. I valori ottenuti sono stati:

$$pH_{10\%} = 3.4$$

$$pH_{100\%} = 2.2$$