



Una mattinata in laboratorio

- titolazione acido-base di una base forte (NaOH)
- titolazione acido-base di un acido debole (CH_3COOH)
- titolazione redox
- cromatografia su strato sottile

Nota dei prof.: È importante tener presente che lo scopo delle due titolazioni acido-base è quello di titolare l'acido acetico partendo da una soluzione a titolo noto di acido cloridrico. Nella prima titolazione, il titolante è l'acido forte; nella seconda, il titolante è l'NaOH, di cui abbiamo determinato il titolo nella prima titolazione.

Titolazione base forte con acido forte

scopo: titolazione di una soluzione di NaOH, con una soluzione di HCl, 0,1 N

1) Dopo aver preso l'acido cloridrico dal gentile (e soprattutto paziente) tecnico di laboratorio Sig. Mascali, lo versiamo nella buretta e ne misuriamo esattamente 20 ml, raccogliendoli in un becher.

Dopo tale operazione laviamo il tutto con acqua di rubinetto, acqua distillata ed acetone (che, essendo molto volatile, permette di asciugare i recipienti in breve tempo.)

2) Mettiamo nell'acido una goccia di **indicatore**: in questo caso usiamo il **rosso fenolo**. La soluzione, da trasparente che era, diviene **gialla**.

Quando raggiungeremo il punto di equivalenza il colore sarà **rosa salmone** (per diventare rosa acceso non appena il pH sarà aumentato).

3) Il solito gentile Ass.T. ci fornisce la soda: la versiamo nella buretta*, fino ad arrivare allo zero.

(*si tratta di un lungo tubicino di vetro graduato fornito di un rubinetto)

4) Sotto la buretta abbiamo il becherino con l'acido e l'indicatore.

Cominciamo far "**sgocciolare**" l'idrossido di sodio, mescolando nel frattempo l'acido.

Stando ben attenti a procedere goccia per goccia (il pH dell'acido potrebbe virare improvvisamente).

Arriviamo ai 5 ml di NaOH, ma l'acido è sempre giallo.

Arriviamo ai 10ml: ancora niente. Verso i 12 ml ogni goccia diviene rosa, ma, mescolando, scompare rapidamente e torna ad essere gialla: significa però che siamo vicini al viraggio!

Siamo ai 20 ml: **eccoci!** Il colore dell'acido passa da **giallo** a **rosa chiaro**: il punto di equivalenza è stato raggiunto!

Abbiamo proseguito fino ai 20,1 ml e il liquido è diventato **rosa violento**: quando si arriva al punto di viraggio, infatti, basta aggiungere anche una piccolissima quantità di base per far salire improvvisamente il pH...il colore era bello però!)

5) A questo punto abbandoniamo gli strumenti e ci dedichiamo ai calcoli per ricavare la concentrazione della base:

$$C_x V_x = C_n V_n$$

(V_x = volume dell'NaOH = 20.1 ml;

V_n = volume di HCl = 20 ml;

C_n = concentrazione dell'HCl = 0,1 N)

$$(20.1\text{ml})(C_x) = (20\text{ml})(0,1 \text{ eq/l})$$

La concentrazione di NaOH è, dunque, **0,0995 N**

Ora non ci resta che ripulire tutto per il prossimo esperimento!

Titolazione acido debole con base forte

scopo: titolazione di una soluzione di CH₃COOH (acido debole) con NaOH

1) Come abbiamo fatto precedentemente, misuriamo 20 ml esatti di acido acetico e vi aggiungiamo una goccia di indicatore.

Stavolta, però, usiamo la *Fenolftaleina*, che ha un punto di viraggio alcalino (8.3-10 NdR). L'acido rimane incolore.

2) Dopo aver pulito becher e buretta, versiamo in questa la soda fino allo zero della scala graduata.

Ora possiamo ricominciare la titolazione, questa volta, però, di un acido debole come l'acido acetico ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$).

3) Il colore non cambia fino ai 19 ml: ogni goccia diventa rosa, ma poi, mescolando, sparisce.

Finalmente arriviamo al punto di viraggio e stavolta stiamo ben attenti a non esagerare con la base: l'acido è diventato **rosa pallido** (punto di viraggio).

Abbiamo impiegato 20,1 ml di NaOH!

4) Ripetiamo il calcolo come in precedenza:

$$C_x V_x = C_n V_n$$

V_x = volume dell'acido acetico = 20 ml;

V_n = volume di NaOH = 20.1 ml;

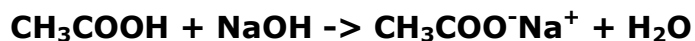
C_n = concentrazione dell'NaOH = 0,0995 N

Quindi:

$$(20 \text{ ml}) (C_x) = (20.1 \text{ ml})(0,0995 \text{ eq/l})$$

La concentrazione dell'acido acetico è, dunque, **0,100 N**

5) A questo punto vogliamo calcolare teoricamente quale sarebbe dovuto essere il **pH** finale: la reazione complessiva è:



Sappiamo che il numero di equivalenti è pari al prodotto della Normalità per il volume:

$$\text{eq} = \text{N} \cdot \text{V},$$

quindi:

$$\text{eq} = 0,100 \text{ eq/l} \cdot (20 \times 10^{-3} \text{ l}) = 2 \times 10^{-3}$$

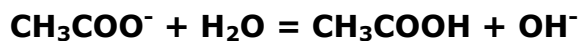
Possiamo quindi ricavare la concentrazione del sale Acetato di Sodio, l'unica specie rimasta in soluzione capace di influenzare il pH:

$$\text{N} = \text{eq/l};$$

per cui,

$$\text{N} = (2 \times 10^{-3}) / (20,1 \times 10^{-3} + 20 \times 10^{-3}) = \text{circa } 0,050 \text{ N}$$

Prendiamo in considerazione solo la reazione dello ione acetato:



Calcoliamo la costante di idrolisi:

$$\text{K}_i = [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Sappiamo che $K_i = K_w/K_a$, quindi possiamo calcolare, dalla precedente equazione, la concentrazione di OH^- , da cui deduciamo il pOH e quindi il pH:

$$K_i = K_w/K_a = 10^{-14} / 1,8 \times 10^{-5} = 5,56 \times 10^{-10}$$

$$5,56 \times 10^{-10} = [OH^-]^2 / 0,050$$

$$[OH^-] = \text{Radice quadra di } (5,56 \times 10^{-10} * 0,050) = 5,27 \times 10^{-6}$$

$$pOH = 5,28$$

$$pH = 14 - 5,28 = 8,72$$

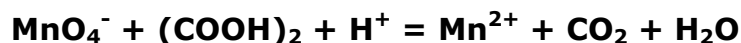
Ecco fatto! Passiamo al prossimo esperimento!

Titolazione redox

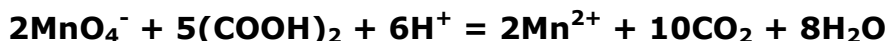
scopo: Servendoci di una reazione redox vogliamo standardizzare una soluzione di permanganato

Nota dei prof.: Il permanganato di potassio è un forte ossidante, ampiamente utilizzato nelle titolazioni per ossidoriduzione. Ha peraltro il vantaggio di funzionare da "**autoindicatore**". Non è tuttavia uno standard assoluto e deve pertanto essere prima titolato con acido ossalico. In realtà, neppure l'acido ossalico ha la qualifica di standard assoluto, qualifica che ha invece l'ossalato di sodio. Per i nostri scopi è tuttavia sostanzialmente corretta la procedura descritta di seguito.

Ecco la **redox** che ci propongono i **prof**:



1) Bilanciamo la reazione come si fa di solito (prima gli elettroni, poi le cariche e, infine, le masse):



2) Lo scopo dell'esperimento è quello di titolare il permanganato di potassio con acido ossalico 0.1 N.

Come abbiamo fatto prima, iniziamo con il misurare una quantità precisa di $(\text{COOH})_2$... diciamo 20 ml.

Per farlo usiamo la solita buretta (consumata a forza di essere sciacquata e risciacquata da noi piccoli chimici!).

3) Abbiamo visto, nel bilanciare la redox, che la reazione avviene in ambiente acido (abbiamo aggiunto 6H^+)... dunque dobbiamo creare questo ambiente acido aggiungendo ai 20 ml di acido ossalico un po' di acido solforico (2 o 3 gocce possono bastare).

4) Adesso prendiamo il permanganato: è un liquido di un intenso colore viola (particolarmente apprezzato a Firenze!)... ci dicono che macchia... quindi stiamo attenti ai nostri camici bianchi! Versiamo il permanganato nella buretta fino allo zero... e, per la terza volta, ricominciamo la titolazione!

5) All'inizio, ne versiamo 2 o 3 gocce nel becher che contiene l'acido ossalico; riscaldiamo leggermente e il liquido da violetto torna ad essere trasparente. Ci hanno spiegato che questo serve per accelerare la reazione, che inizialmente è molto lenta.

6) Le gocce cadono ma l'acido ossalico non cambia colore: mescolando, da viola torna sempre ad essere incolore... fino ad arrivare ai **20,1** ml di permanganato: il colore diventa **viola chiaro**: abbiamo raggiunto il punto di viraggio!

7) Adesso proviamo a determinare la concentrazione del permanganato, sapendo che l'acido ossalico era 0,1 N:

$$C_n * V_n = C_x * V_x,$$

quindi:

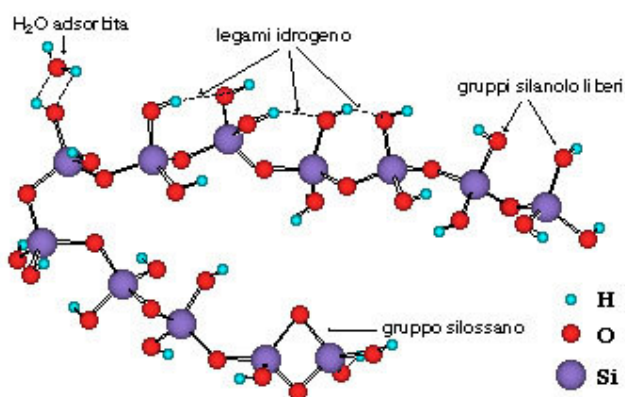
$$0,1 \text{ eq/l} * 0,020 \text{ l} = C_x * 0,0201 \text{ l}$$

Concentrazione del permanganato = **0,0995 N**

Cromatografia su strato sottile

scopo: Separare due sostanze organiche molto simili fra loro

Abbiamo a disposizione un supporto di plastica su cui è stato depositato uno strato sottilissimo di gel di silice (circa 2,5 decimi di mm). Il gel di silice ha una struttura particolare:



Il gel di silice (biossido di silicio idrato) è in pratica un polimero dell'acido ortosilicico (H_4SiO_4). Il gel ha una struttura amorfa, simile a quella del vetro, in cui non si riconoscono elementi strutturali ripetitivi e ordinati come nello stato cristallino. La silice ha la proprietà di poter essere stratificata in strati sottilissimi: fino a 100 cm^2 per grammo di silice. La superficie del gel è fortemente polare per la presenza di numerosi gruppi -OH (silanoli) liberi. E' su questi gruppi che si basano le proprietà cromatografiche della silice.

Sulla nostra lastrina possiamo deporre tre campioni: CORTISONE, IDROCORTISONE e una MISCELA dei due.

Inserendo la base della lastrina in un solvente, esso viene assorbito da essa e quindi comincia a "salire". Arrivato ai tre campioni li "trascina" con sé: in effetti essi si muovono a velocità diversa a seconda di come reagiscono con la fase stazionaria (il gel di silice, mentre il solvente costituisce la fase mobile).

Otterremo dunque macchie di campione a diverse altezze (la miscela produrrà due macchie). Misurando le distanze percorse dai tre campioni possiamo calcolare il cosiddetto **RATIO FRONTIS**, ovvero il rapporto tra la distanza percorsa dal campione e quella percorsa dal solvente (la fase mobile).

Il problema è che i campioni sono assolutamente incolori, quindi non possiamo ad occhio nudo distinguere le quattro macchie. Ma un modo c'è...
...la lastrina che abbiamo preparato ha una particolarità: è rivestita di una

sostanza che non assorbe onde luminose che hanno λ intorno a 254 nm (si tratta di ultravioletti) e per questo emette fluorescenza. I tre campioni, invece, assorbono senza problemi le onde con tale λ : si presentano, quindi, come "zone di buio" rispetto alla superficie della lastrina e possono così essere individuate (e segnalate) per poi calcolarne il ratio frontis. Ma vediamo ora in che modo bisogna procedere:

1) Il primo passo da fare è preparare le lastrine. Per fortuna qualcuno ci ha già pensato così a noi studenti non resta che deporre i tre campioni. A turno intingiamo un microscopico capillare nelle tre fialette che contengono cortisone, idrocortisone e miscela e, con un colpetto preciso, punzecchiamo la lastrina su tre puntini precedentemente tracciati.

2) A questo punto immergiamo la lastrina in un barattolo contenente il solvente. Dobbiamo stare attenti a far sì che il livello del solvente non raggiunga i tre campioni.

3) Aspettiamo che il solvente sia assorbito....

4) Quando il livello del solvente è oramai arrivato a circa 1 cm dalla cima della lastrina, la togliamo dal barattolo e la posizioniamo all'interno di un apposito strumento (una lampada speciale) che emette onde luminose a 254 nm. Ora possiamo vedere le zone prive di fluorescenza che indicano le macchie di campione... le segniamo con un lapis... e il gioco è fatto!

5) Ora non resta che misurare la distanza che intercorre tra le macchie e il punto di partenza dei tre campioni. (in realtà le forze ci hanno abbandonato prima di riuscire a farlo e siamo stati "congedati" dai prof dopo ben 4 ore di esperimenti!!).