

Laurea Triennale in Geologia

226SM - CHIMICA GENERALE CON
LABORATORIO ED ELEMENTI DI
ORGANICA

**Laurea Triennale in Scienze e
Tecnologie per l'Ambiente e la
Natura**

042SM - CHIMICA GENERALE CON
LABORATORIO

**Esperienza
N° 3**

**Laboratorio di
Chimica
Generale**

**Determinazione
del grado di
acidità di un aceto
commerciale**

ACETO

- Determinazione del gradi di acidità di un aceto commerciale
 - Titolazione
 - Equilibrio acido – base
 - Titolazione acido – base
 - Scelta degli indicatori

Titolazione

Una titolazione è un qualunque procedimento analitico che permette di determinare la concentrazione (o *titolo*) di una specie chimica, chiamata *analita*.

Si basano sulla reazione tra l'analita ed un reagente, detto *titolante*, aggiunto in quantità nota.

- ❖ veloci
- ❖ complete
- ❖ esattamente note nella loro stechiometria
- ❖ devono far variare un parametro fisico rilevabile (pH, potenziale elettrochimico, conducibilità, colore ecc.).

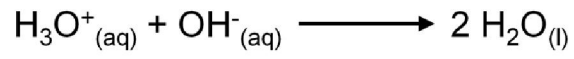
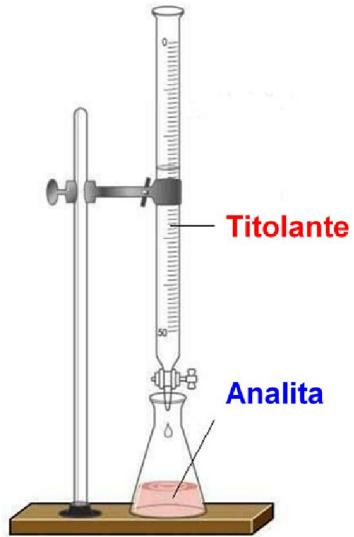
ACETO

In funzione della reazione su cui si basano:

- titolazioni acido-base;
- titolazioni di ossidoriduzione (dette anche redox);
- titolazioni complessometriche;
- titolazioni per precipitazione,

In funzione della tecnica adottata per il rilevamento del completamento della reazione:

- titolazioni volumetriche, con utilizzo di un indicatore;
- titolazioni spettrofotometriche;
- titolazioni conduttimetriche, amperometriche, potenziometriche, coulometriche e voltammetriche di natura elettroanalitica;
- titolazioni radiochimiche, che sfruttano reattivi marcati o l'induzione di radioattività;
- titolazioni calorimetriche.

Titolazioni volumetriche

Punto di equivalenza
 $\text{mol}_{\text{analita}} = \text{mol}_{\text{titolante}}$

È possibile seguire la reazione tramite:

- Indicatore acido-base
- Potenzimetria (pH-metro)
- Conduttimetria

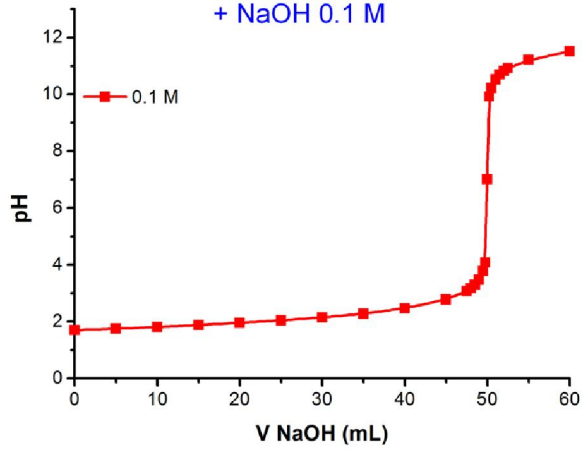
Punto finale
Individuato
sperimentalmente

Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

Acido forte – Base forte

50 mL HCl 0.1 M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH 0.1 M

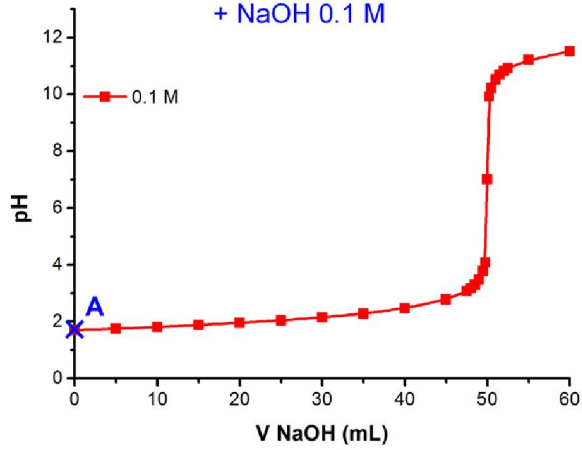


Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

50 mL HCl 0.1 M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH 0.1 M

A pH iniziale
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

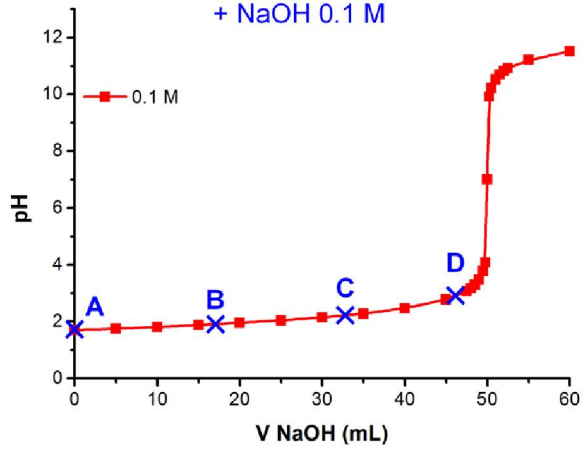


ACETO

Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

50 mL HCl 0.1 M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH 0.1 M



A pH iniziale
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

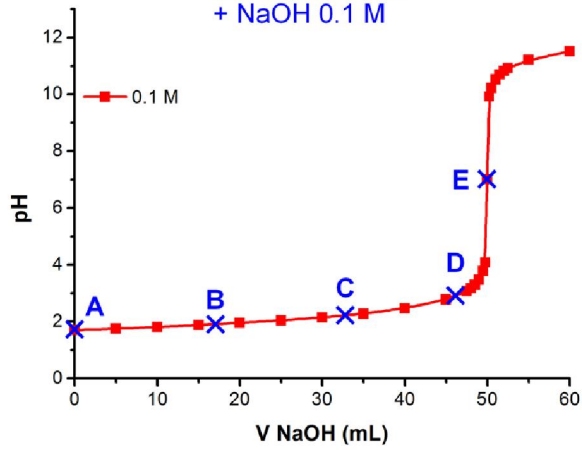
B, C, D
pH è dato dalla
quantità di acido
ancora non reagita

ACETO

Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

50 mL HCl 0.1 M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH 0.1 M



A pH iniziale
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

B, C, D
pH è dato dalla
quantità di acido
ancora non reagita

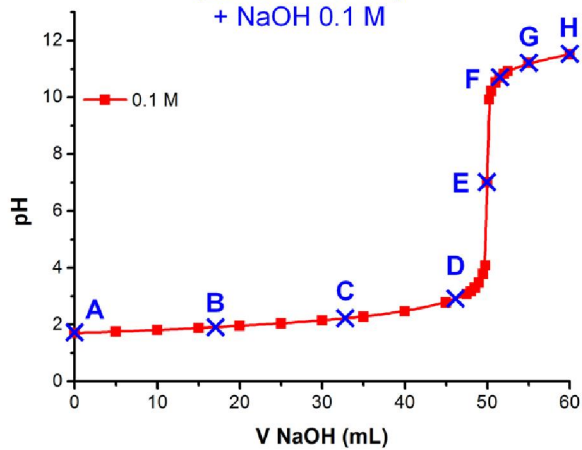
E Punto di equivalenza
pH = 7

ACETO

Curva di titolazione

Variazione di un parametro del sistema in funzione del volume di titolante aggiunto.

50 mL HCl 0.1 M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH 0.1 M



A pH iniziale
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

B, C, D
pH è dato dalla
quantità di acido
ancora non reagita

E Punto di equivalenza
 $\text{pH} = 7$

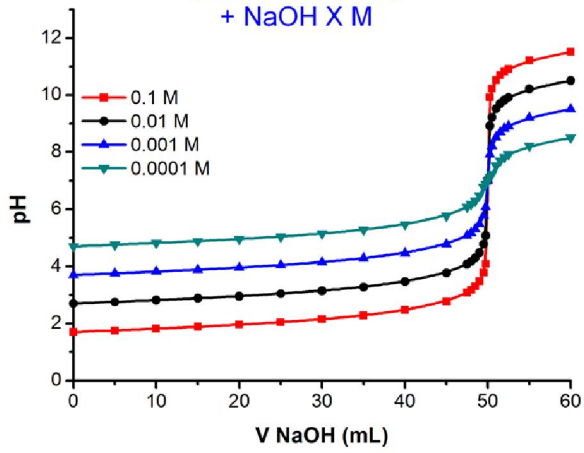
F, G, H
pH è dato dalla
quantità di base in
eccesso

ACETO

Curva di titolazione

Acido forte – Base forte

50 mL HCl X M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH X M

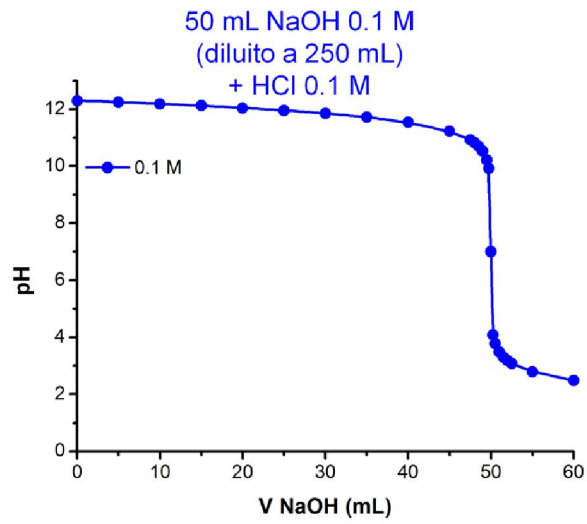


**Non è possibile
titolare acidi forti
troppo diluiti.**

Salto di pH
all'equivalenza sarebbe
troppo piccolo

Curva di titolazione

Base forte – Acido forte



Curva di titolazioneAcido debole – Base forte

Reazione



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} * \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_w} = 1.8 * 10^9$$

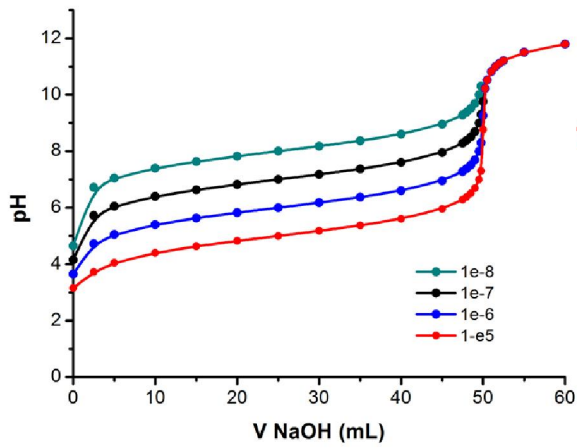


**Non è possibile titolare acidi con Ka
troppo piccole!!!**

ACETO

Curva di titolazione

Acido debole – Base forte



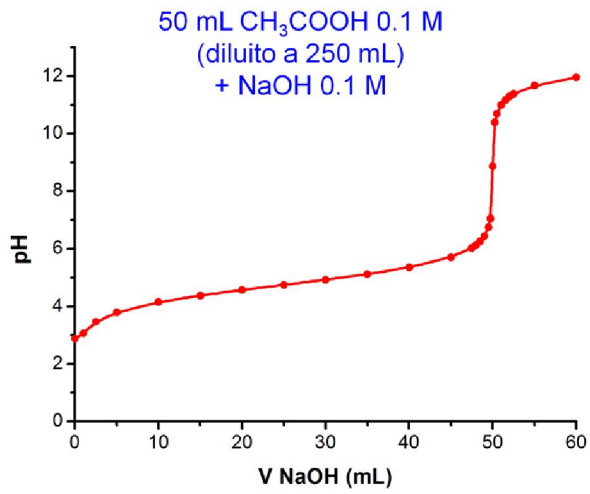
**Non è possibile
titolare acidi con Ka
troppo piccole!!!**

Salto di pH
all'equivalenza sarebbe
troppo piccolo

ACETO

Curva di titolazione

Acido debole – Base forte

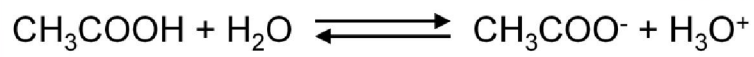
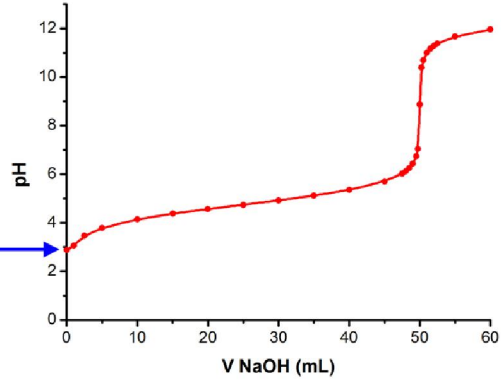


ACETO

Curva di titolazione

50 mL CH₃COOH 0.1 M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH 0.1 M

pH iniziale →



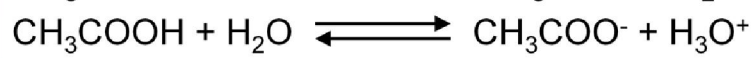
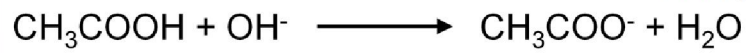
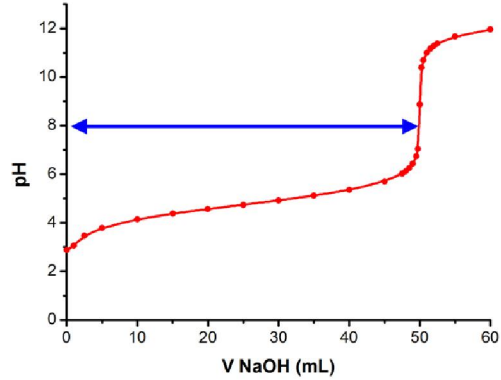
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{Ca}$$

ACETO

Curva di titolazione

50 mL CH₃COOH 0.1 M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH 0.1 M

Zona tampone



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

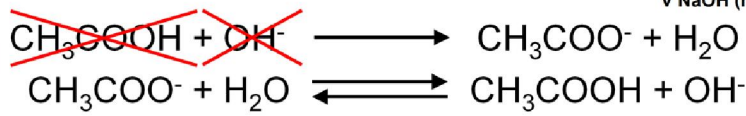
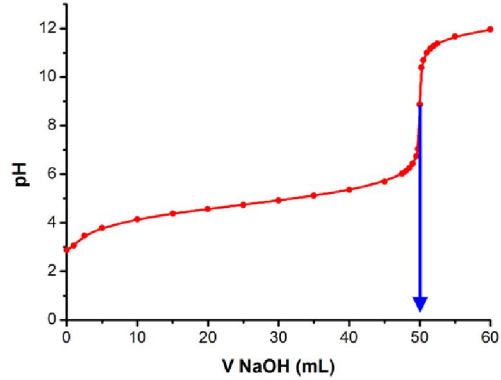
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{\text{mol CH}_3\text{COOH}}{\text{mol CH}_3\text{COO}^-}$$

ACETO

Curva di titolazione

50 mL CH₃COOH 0.1 M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH 0.1 M

Punto di equivalenza



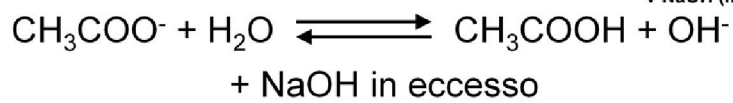
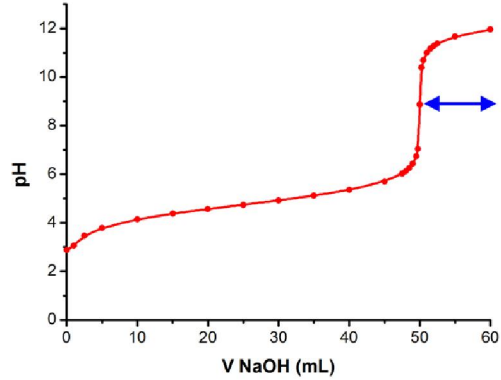
$$K_i = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s}$$

ACETO

Curva di titolazione

50 mL CH₃COOH 0.1 M
(diluito a 250 mL)
+ NaOH 0.1 M

Oltre il punto
di equivalenza

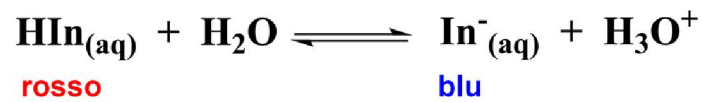


$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{mol NaOH in eccesso}}{\text{Volume totale della soluzione}}$$

Come evidenziare il punto di fine titolazione?**Gli indicatori acido - base**

Gli indicatori usati nelle titolazioni acido – base sono acidi o basi organici deboli a elevato peso molecolare, la cui forma acida è di colore diverso da quello della base coniugata.

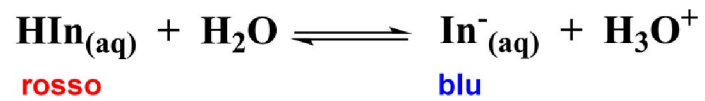
Il colore impartito alla soluzione dall'indicatore dipende dal valore del rapporto tra le concentrazioni della forma acida e quella basica.



$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^{-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{K_{\text{In}}}$$

Come evidenziare il punto di fine titolazione?

Gli indicatori acido - base



$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{In}}} \geq 10 \quad \text{pH} \leq \text{p}K_{\text{In}} - 1 \quad \text{HIn}$$

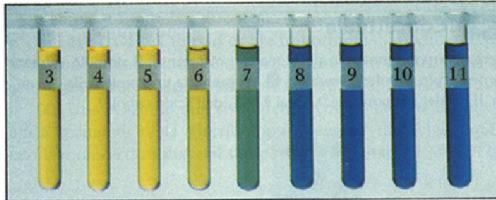
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{In}}} \leq 10 \quad \text{pH} \geq \text{p}K_{\text{In}} + 1 \quad \text{In}^-$$

Campo di viraggio pH = pK_{In} ± 1

ACETO

Come evidenziare il punto di fine titolazione?

Gli indicatori acido - base



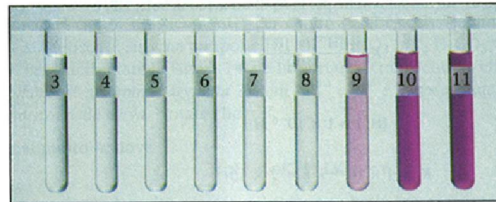
Blu di bromotimolo

giallo a pH bassi

verde a pH ~ 7

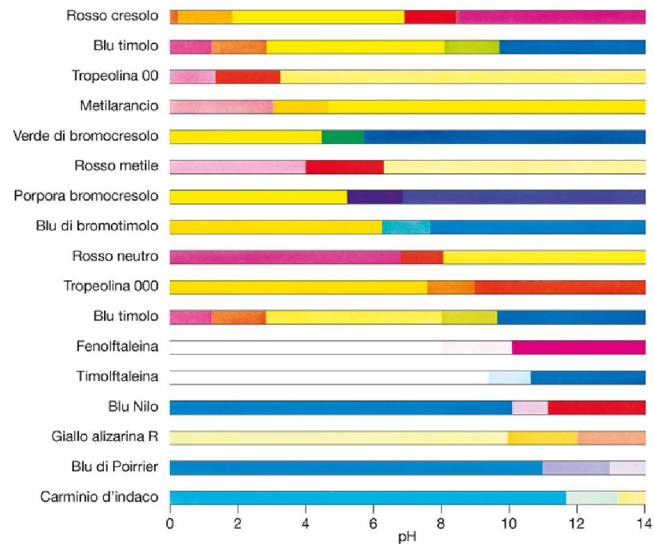
blu a pH alti

Fenolftaleina
da incolore a **rosa** a pH ~ 9



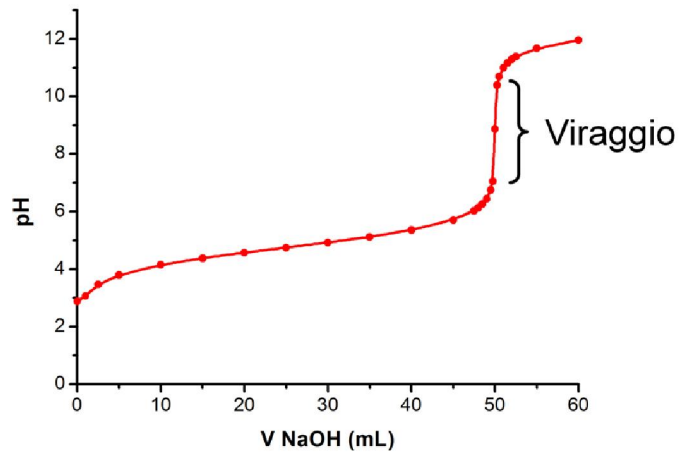
Come evidenziare il punto di fine titolazione?

Gli indicatori acido - base



Come evidenziare il punto di fine titolazione?

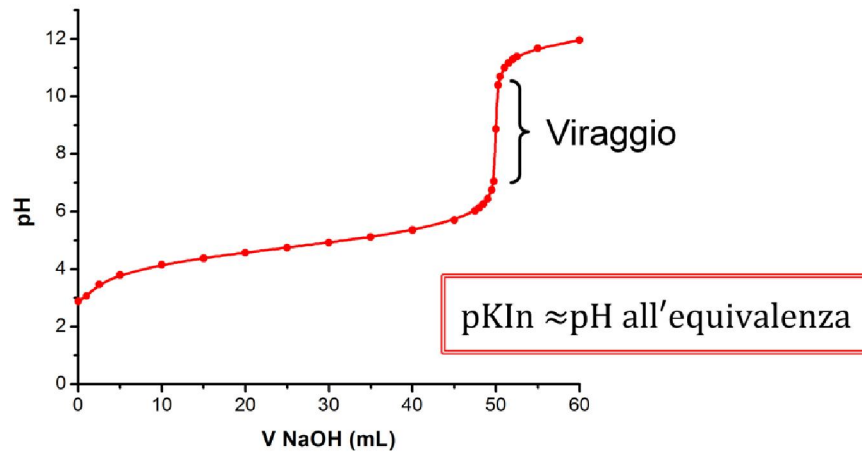
Gli indicatori acido - base



ACETO

Come evidenziare il punto di fine titolazione?

Gli indicatori acido - base



ACETO

Come evidenziare il punto di fine titolazione?

Gli indicatori acido - base

Indicatore	pK _{In}	Intervallo di viraggio	Colore HIn	Colore In ⁻
Metilarancio	3.4	3.1 – 4.4	Rosso	Giallo
Verde di Bromoscresolo	4.9	3.8 – 5.4	Giallo	Blu
Blu di Bromotimolo	7.1	6.0 – 7.1	Giallo	Blu
Fenolftaleina	~ 9.5	8.0 – 9.8	Incolore	Rosato
Timoftaleina	~ 10	8.3 – 10.5	Incolore	Blu

pH_E = 8.49

?

ACETO

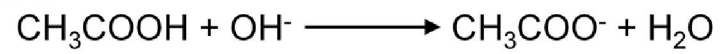
Grado di acidità dell'aceto

Grammi di CH_3COOH contenuti in 100 mL di aceto.

Titolazione

- Acido debole – base forte
- Volumetrica
- Parametro fisico monitorato: pH

Reazione



ACETO

Ogni coppia:

- Preparare 250 mL di aceto diluito 1:10

Prelevare 25.00 mL di aceto commerciale con una pipetta tarata e travasarli in matraccio. Quindi portare a volume.

Ogni singolo:

- Preparare 100 mL di NaOH ~ 0.12 M

Pesare esattamente circa la quantità di NaOH necessaria, sciogliere in poca acqua in un becker e trasferire quantitativamente nel matraccio. Portare a volume.

- Riempire la buretta con la soluzione di NaOH

Svinare la buretta con poca soluzione (da buttare via). Quindi riempirla e azzerarla.

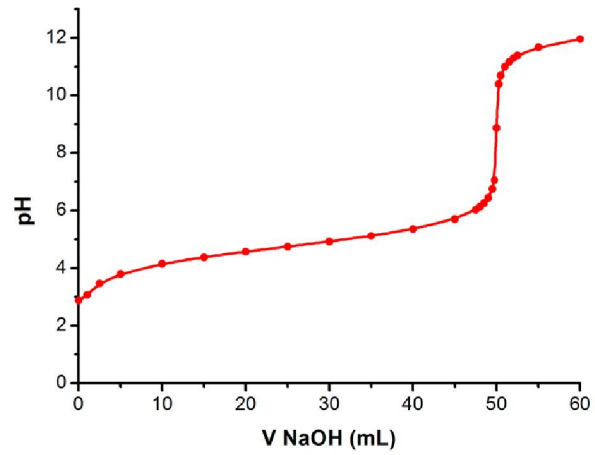
ACETO

- Travasare 25.00 mL di aceto diluito in un becker/beuta da 250 mL e diluire a circa 100 mL con acqua distillata.
Utilizzare pipetta tarata da 25.00 mL
- **Aggiungere 5 gocce della soluzione di fenolftaleina 1% in etanolo**
- Titolare con la soluzione di NaOH
Aggiungere la soluzione di NaOH lentamente mescolando la soluzione di aceto diluito. Rallentare man mano che la colorazione rosa tende a persistere.
- **Fermare la titolazione quando la colorazione rosa è persistente!!!**
- Registrare il volume di titolante impiegato.
- Ripetere la titolazione 3 volte su 3 aliquote di aceto diluito. Calcolare il valore medio del volume finale ed usarlo per il **calcolo del grado di acidità**.

ACETO

A casa

Ricostruire la curva di titolazione



ACETO

10.00 mL di un aceto commerciale vengono diluiti con acqua in un matraccio da 100.00 mL.

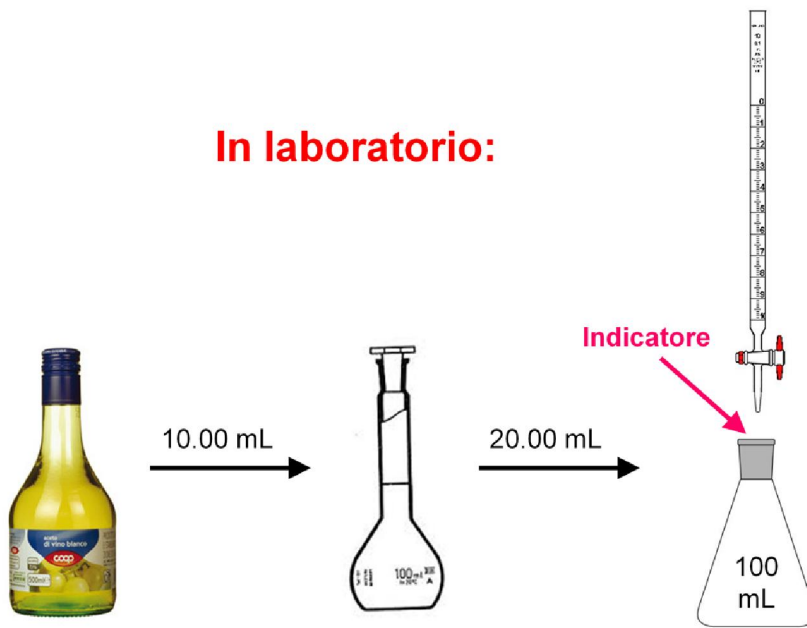
20.00 della soluzione ottenuta vengono posti una beuta, diluiti con acqua a 100 mL e titolati utilizzando una soluzione di NaOH 0.1259 M. La procedura è stata ripetuta 3 volte, ottenendo i seguenti risultati:

1. 15.75 mL
2. 15.90 mL
3. 15.85 mL

Calcolare il grado di acidità dell'aceto commerciale e costruire la curva di titolazione dell'esperimento.

ACETO

In laboratorio:



ACETO

Calcoli


$$V_{\text{medio}} = \frac{15.75 + 15.90 + 15.85}{3} = 15.83 \text{ mL } V_{\text{eq}}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 15.83 * 10^{-3} * 0.1259 = 1.993 * 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.993 * 10^{-3} * 60.05 = 0.1197 \text{ g}$$

$$mL_{\text{Aceto titolato}} = 20.00 * \frac{10.00}{100.00} = 2.00 \text{ mL}$$

$$\%_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0.1197}{2.00} * 100 = 5.98\%$$


$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{5.98}{60.05} * \frac{1}{0.100} = 0.996 \text{ M}$$

ACETO

Curva di titolazione

pH iniziale	Tampone	Equivalenza	Dopo equivalenza
0%	5.0%	100.0%	100.5%
	10.0%		101.0%
	20.0%		102.0%
	30.0%		103.0%
	40.0%		104.0%
	50.0%		105.0%
	60.0%		110.0%
	70.0%		120.0%
	80.0%		
	90.0%		
	95.0%		
	96.0%		
	97.0%		
	98.0%		
	99.0%		
	99.5%		

ACETO

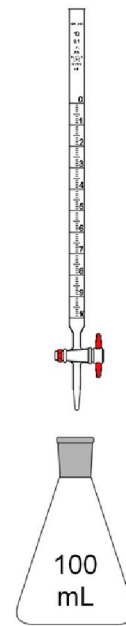
$$Ca = 0.996 * \frac{10.00}{100.00} * \frac{20.00}{100.00} = 0.01992 \text{ M}$$



10.00 mL →



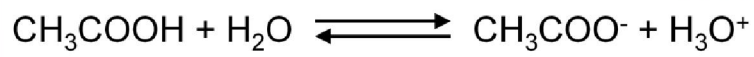
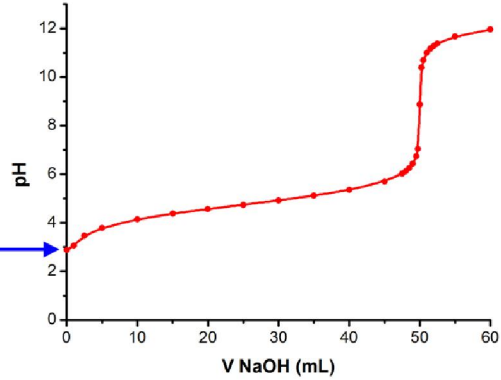
20.00 mL →



ACETO

Curva di titolazione

pH iniziale



$$K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a * C_a} = \sqrt{1.8 * 10^{-5} * 0.01992} = 5.99 * 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(5.99 * 10^{-4}) = 3.22$$

ACETO

Curva di titolazione

Progressione: 30%

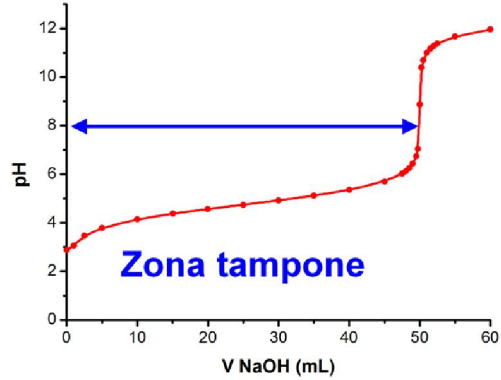
$$V_{\text{NaOH}} = 4.749 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol NaOH} &= 4.749 * 0.1259 \\ &= 0.598 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = 100.00 * 0.01992 - 0.598 = 1.394 \text{ mmol}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{\text{mol CH}_3\text{COOH}}{\text{mol CH}_3\text{COO}^-} = 1.8 * 10^{-5} * \frac{1.394}{0.598} = 4.20 * 10^{-5} \text{ M}$$

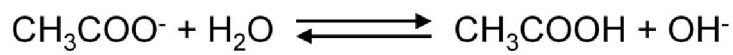
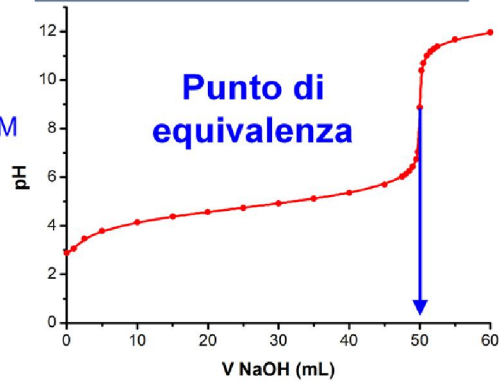
$$\text{pH} = -\log(4.20 * 10^{-5}) = 4.38$$



ACETO

Curva di titolazione

$$C_s = \frac{100.00 * 0.01992}{100.00 + 15.83} = 0.01718 \text{ M}$$



$$K_i = \frac{K_w}{K_a} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_i * C_s} = \sqrt{\frac{1 * 10^{-14}}{1.8 * 10^{-5}} * 0.01718} = 3.09 * 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.24 * 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(3.24 * 10^{-9}) = 8.49$$

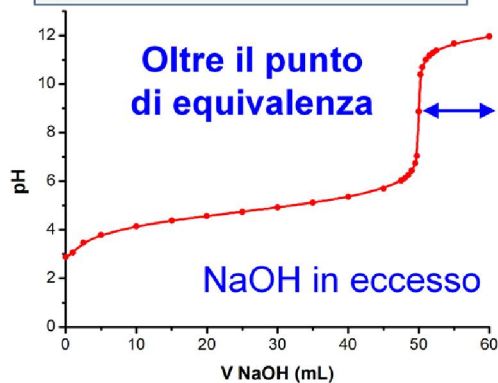
ACETO

Curva di titolazione

Progressione: 110%

$$V_{\text{NaOH}} = 17.413 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol NaOH} &= 17.413 * 0.1259 \\ &= 2.192 \text{ mmol} \end{aligned}$$



$$\text{mmol NaOH in eccesso} = 2.192 - 100.00 * 0.01992 = 0.200 \text{ mmol}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.200}{100.00 + 17.413} = 1.70 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.87 * 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(5.87 * 10^{-12}) = 11.23$$

A casa

Sulla base dei risultati complessivi di tutto il gruppo, calcolare:

Valore medio $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$

Deviazione standard $\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}$

Risultato $\bar{x} \pm 3\sigma_x$

A casa – parte facoltativa

Costruzione dell'istogramma della distribuzione delle misure

