

# Esperienza 3:

## Determinazione del grado di acidità di un aceto commerciale

**Titolazione:** procedimento analitico per determinare la concentrazione (titolo) di un componente (**analita**) in una soluzione per mezzo di una **reazione stechiometrica** in cui il **titolante** reagisce con l'analita.

Caratteristiche di una reazione utilizzata per titolare:

- **completa**
- **a stechiometria definita**
- **veloce**
- **la fine della reazione deve essere chiaramente rilevabile**

A seconda delle caratteristiche chimiche dell'analita, si usano reazioni di tipo diverso:

- Titolazioni acido-base
- Titolazioni redox
- Titolazioni di precipitazione
- Titolazioni complessometriche

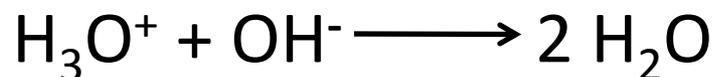
Inoltre diversi metodi di rilevazione possono essere applicati alle titolazioni:

- Titolazione volumetrica con utilizzo di indicatore
- Titolazione spettrofotometrica
- Titolazioni conduttimetriche, potenziometriche, voltammetriche, coulometriche o amperometriche
- Titolazioni radiochimiche
- Titolazioni calorimetriche

## Titolazione dell'acido acetico presente in un aceto commerciale

- Titolazioni acido-base
- Titolazione volumetrica con utilizzo di indicatore

In una titolazione acido-base, la reazione **a completezza** che avviene è



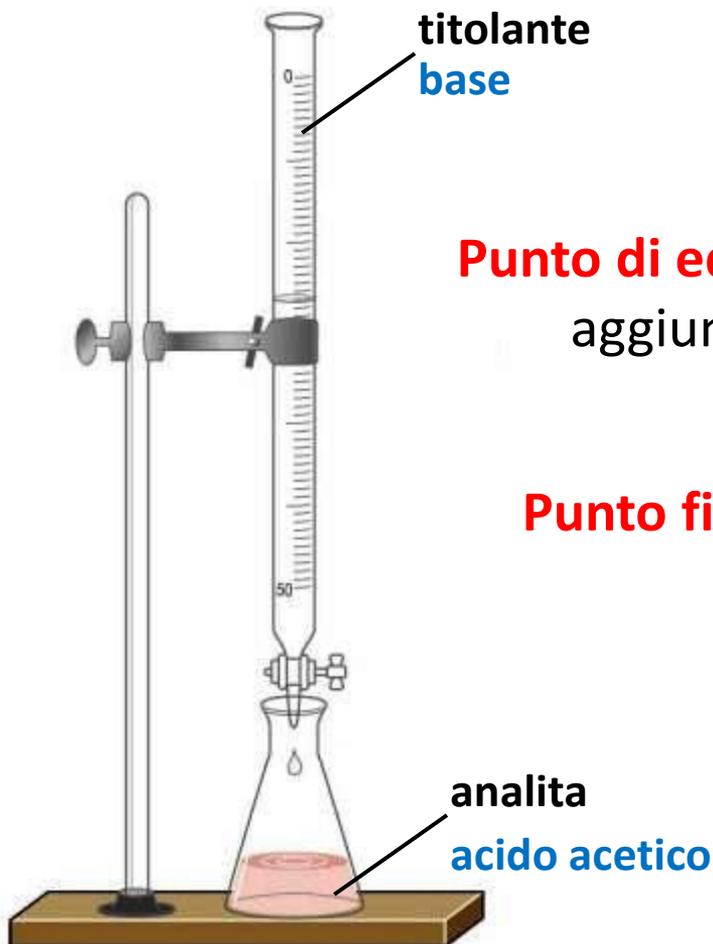
**Punto di equivalenza:** punto in cui la quantità di titolante aggiunta è pari alla quantità di analita presente.

$$n_{\text{titolante}} = n_{\text{analita}}$$

**Punto finale:** punto **sperimentale** in cui la fine della titolazione viene rilevata.

In una titolazione acido-base la rivelazione può essere:

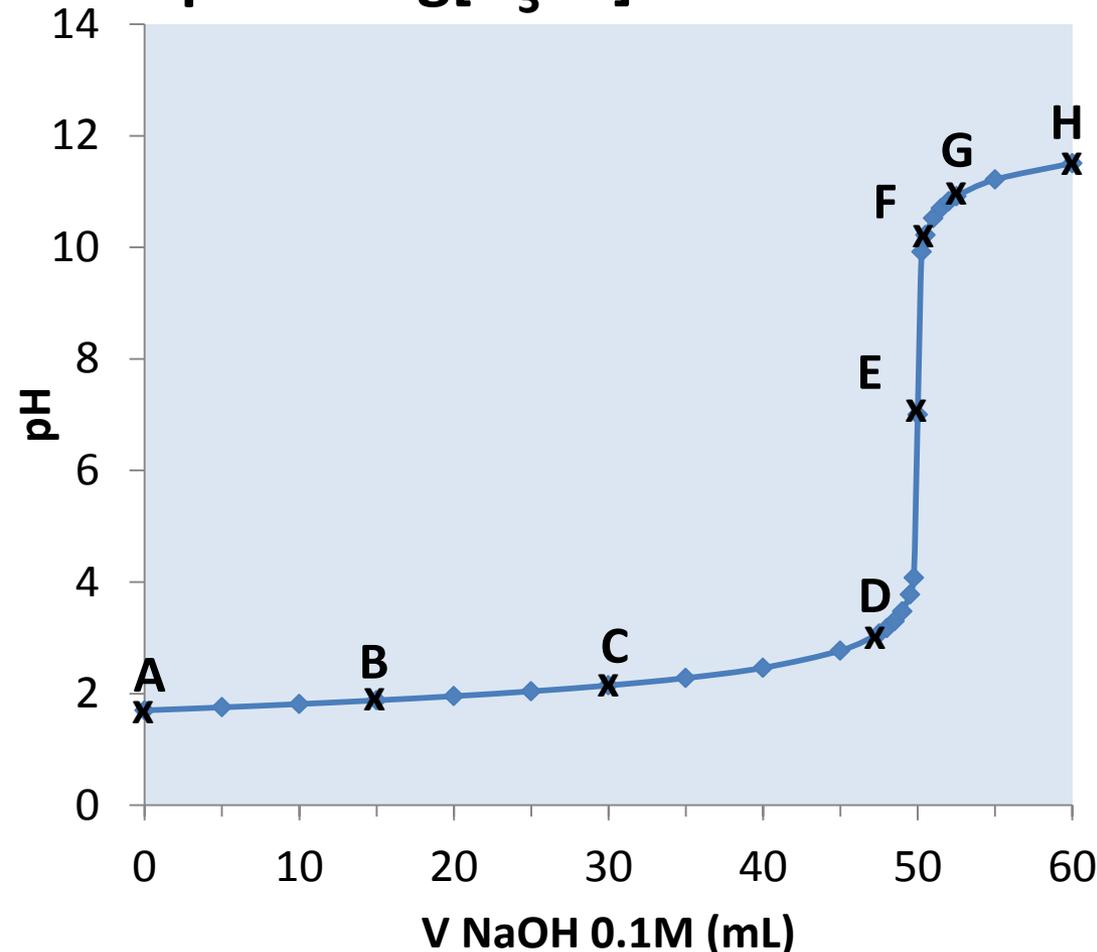
- (a) con uso di indicatore,
- (b) potenziometrica (pH-metro),
- (c) conduttimetrica.



# Curve di titolazione

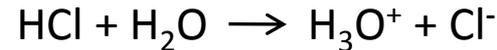
Variazione di un parametro del sistema a seconda del volume di titolante aggiunto

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



- ✓ Acido forte titolato da base forte
- ✓ 50 mL di HCl 0.1 M (diluito a 250 mL)
- ✓ Base forte titolata da acido forte titolati con NaOH 0.1 M
- ✓ Acido debole titolato da base forte
- ✓ Acido debole titolato da base debole

A: inizio della titolazione  
 $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M} \cdot 50 \text{ mL} / 250 \text{ mL} = 0.02 \text{ M}$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0.02 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.70$$

B, C, D: prima del punto di equivalenza



$$n_{\text{NaOH}} < n_{\text{HCl}}$$

Il pH dipende dalla concentrazione di acido non reagito.

E: punto di equivalenza

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$$

$$\text{pH} = 7$$

F, G, H: dopo il punto di equivalenza

$$n_{\text{NaOH}} > n_{\text{HCl}}$$

Il pH dipende dalla concentrazione di titolante (base) in eccesso.

# Curve di titolazione

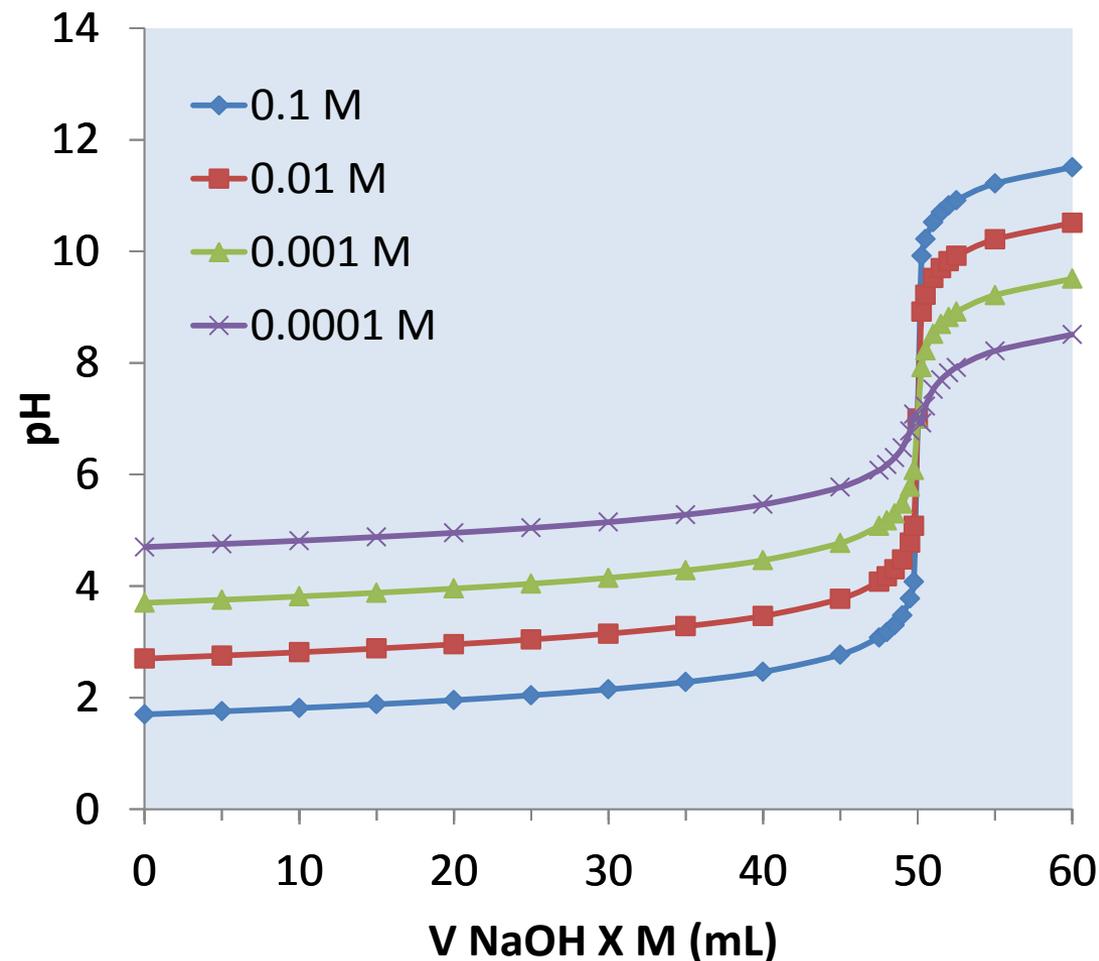
Cosa succede variando le concentrazioni?

Come cambia la curva di titolazione con la diluizione?

✓ **Acido forte titolato da base forte**  
50 mL di HCl X M (diluito a 250 mL)  
titolati con NaOH X M

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

La variazione di pH al  
punto di equivalenza è  
troppo piccola e  
difficilmente misurabile

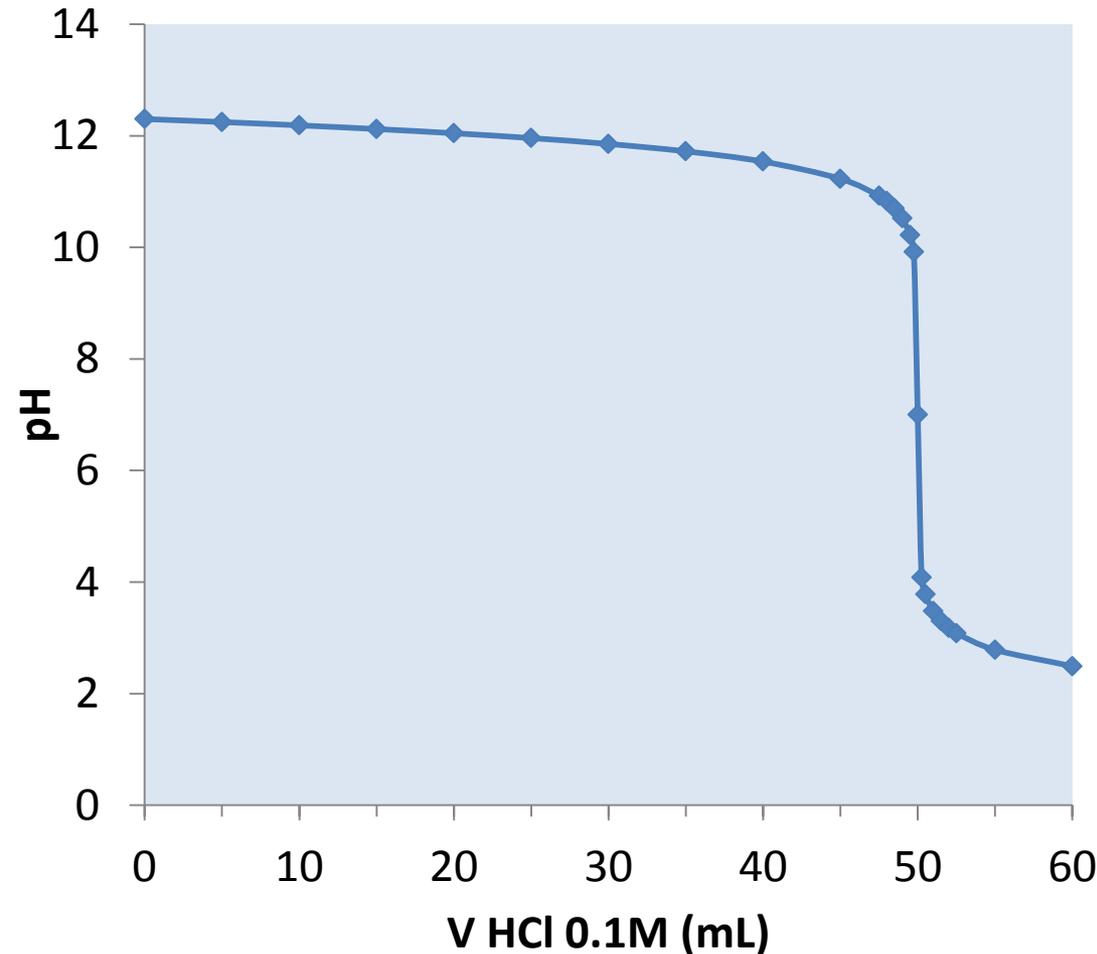


# Curve di titolazione

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$$

- ✓ Acido forte titolato da base forte
- ✓ Base forte titolata da acido forte
- ✓ Acido debole titolato da base forte
- ✓ Acido debole titolato da base debole

50 mL di NaOH 0.1 M (diluato a 250 mL)  
titolati con HCl 0.1 M



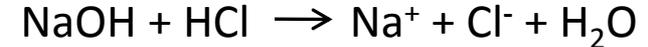
## A: inizio della titolazione

[NaOH] = 0.02 M

[OH<sup>-</sup>] = [NaOH] = 0.02 M

pH = 14 - log[OH<sup>-</sup>] = 12.30

## B, C, D: prima del punto di equivalenza



$$n_{\text{HCl}} < n_{\text{NaOH}}$$

Il pH dipende dalla concentrazione di base non reagita.

## E: punto di equivalenza

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

**pH = 7**

## F, G, H: dopo il punto di equivalenza

$$n_{\text{HCl}} > n_{\text{NaOH}}$$

Il pH dipende dalla concentrazione di titolante (acido) in eccesso.

# Curve di titolazione

- ✓ Acido forte titolato da base forte
- ✓ Base forte titolata da acido forte
- ✓ Acido debole titolato da base forte
- ✓ Acido debole titolato da base debole

Acido acetico  
 $K_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$

Reazione:



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

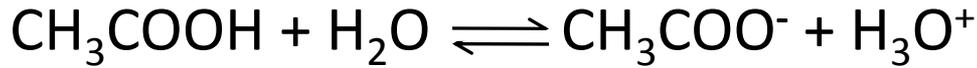
$$K = 1.74 \cdot 10^9$$

E' importante che  $K_a$  non sia troppo piccola (acido troppo debole), altrimenti la costante della reazione di titolazione non sarebbe abbastanza alta. **E' importante che la reazione di titolazione sia COMPLETA!**

# Curve di titolazione

## ✓ Acido debole titolato da base forte

50 mL di acido acetico 0.1 M ( $K_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$ )  
titolati con NaOH 0.1 M



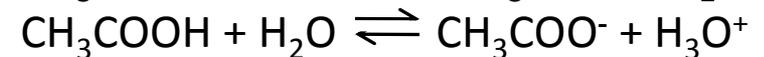
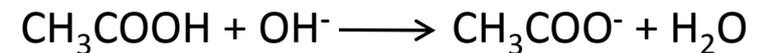
### A: inizio della titolazione

E' presente solo l'acido acetico, un acido debole.

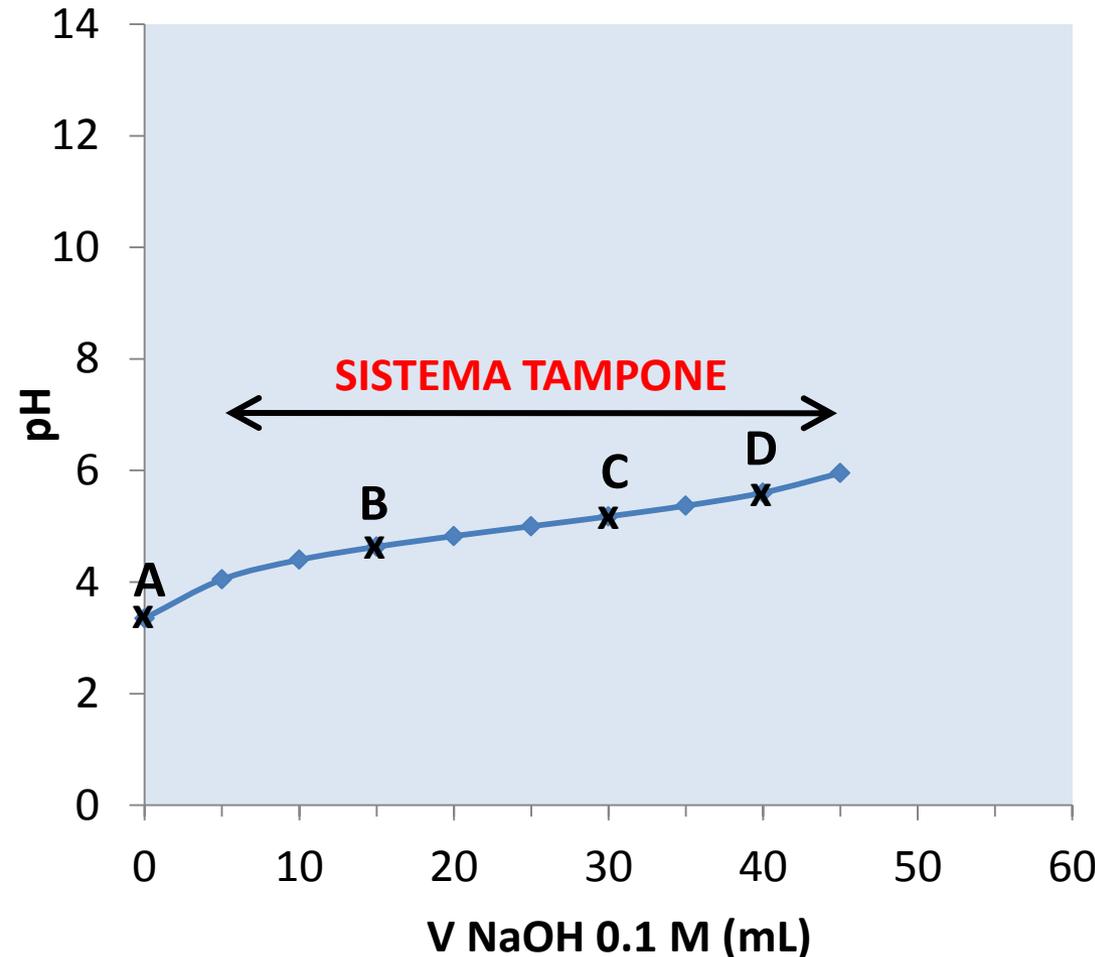
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$
$$\approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a}$$

### B, C, D: prima del punto di equivalenza

La base reagisce con l'acido per dare un sistema tampone, in cui è presente l'acido non reagito e la sua base coniugata.



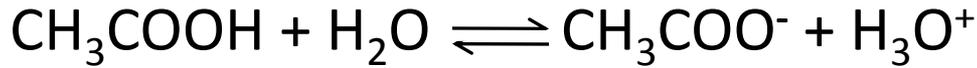
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$



# Curve di titolazione

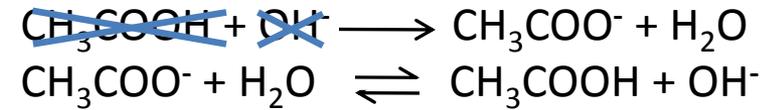
✓ **Acido debole titolato da base forte**

50 mL di acido acetico 0.1 M ( $K_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$ )  
titolati con NaOH 0.1 M



**E: punto di equivalenza**

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

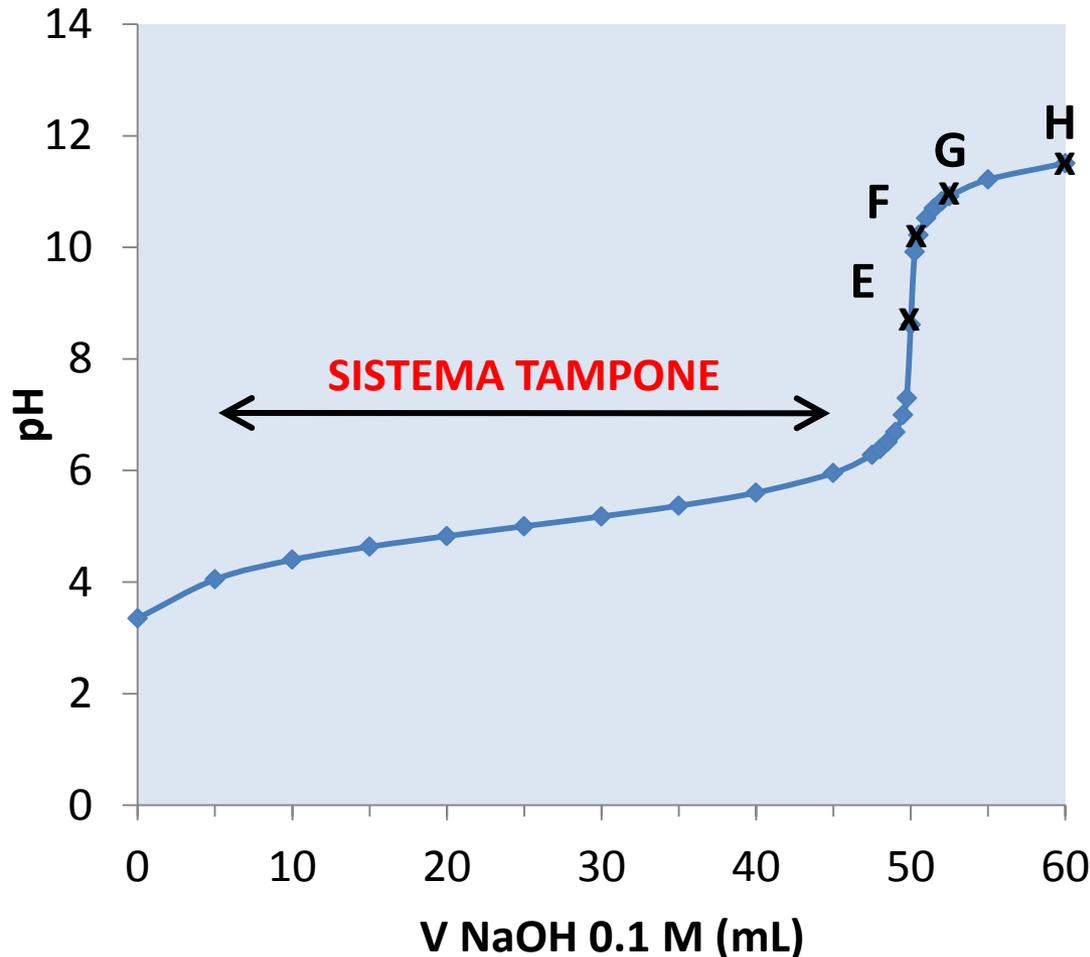
$$= \frac{K_w}{K_a} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b}$$

**F, G, H: dopo il punto di equivalenza**

$$n_{\text{NaOH}} > n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Il pH dipende dalla concentrazione di titolante (NaOH) in eccesso.

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{NaOH, eccesso}}}{V_{\text{soluzione}}}$$



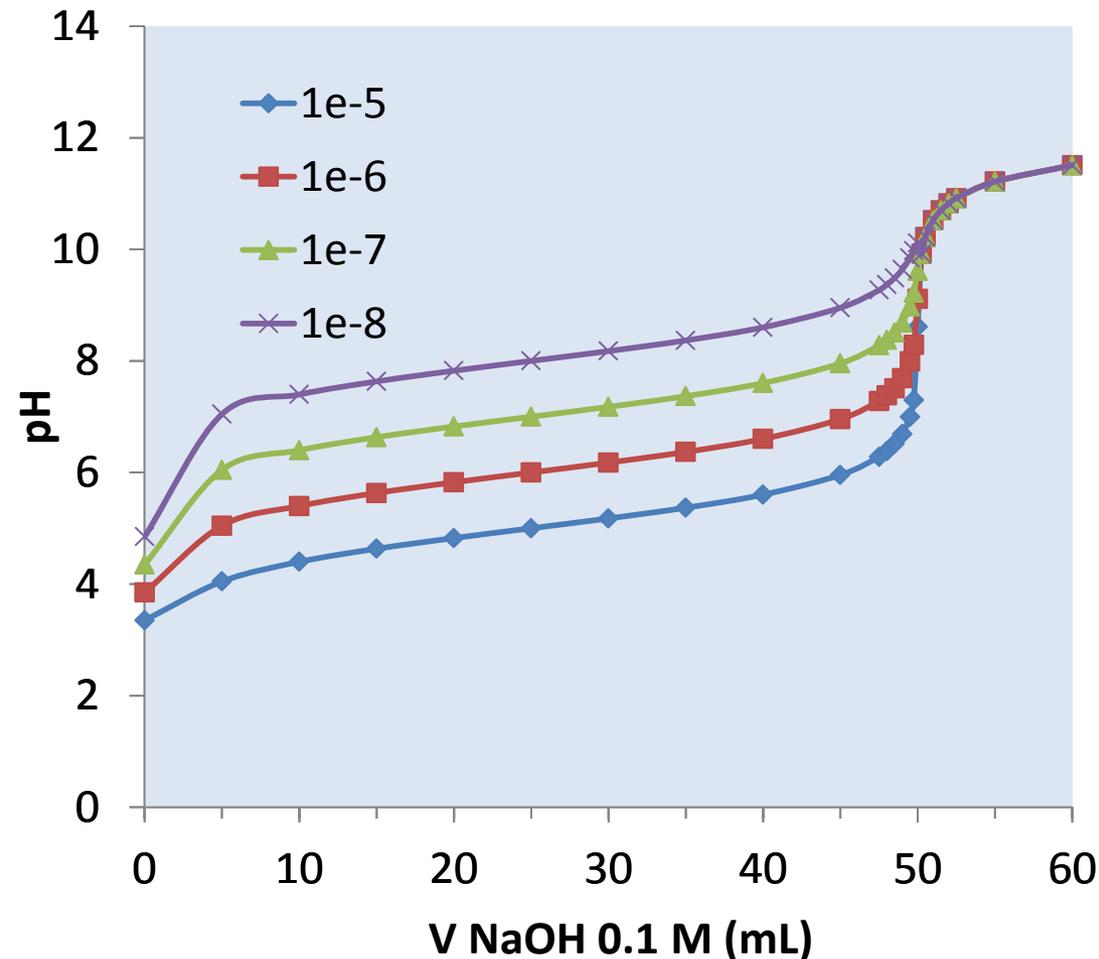
# Curve di titolazione

Influenza della costante di acidità dell'acido debole

✓ Acido debole titolato da base forte

Acido debole

$$K_a = X$$

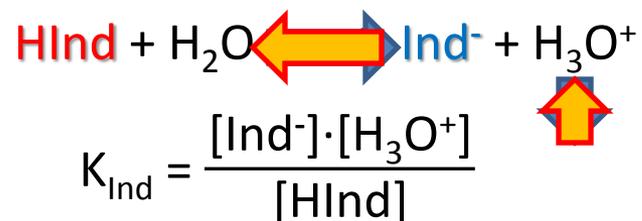


**Non è possibile  
titolare acidi  
troppo deboli**

La variazione di pH al  
punto di equivalenza è  
troppo piccola

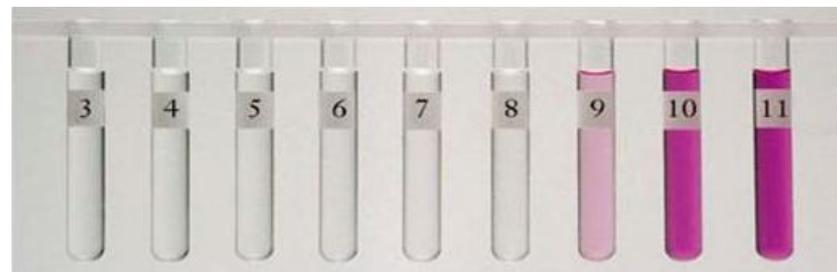
## Come evidenziare il punto finale?

Un **indicatore acido-base** è una sostanza che presenta un diverso colore nella sua forma acida e nella sua forma basica.

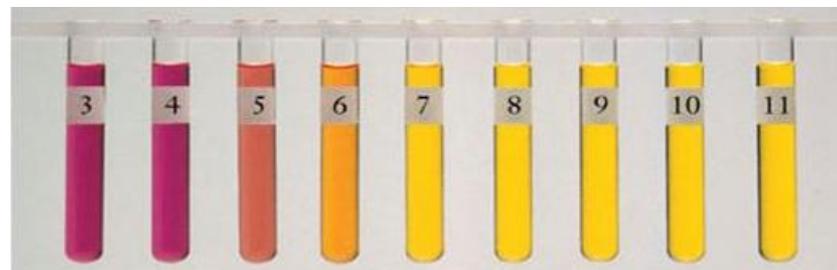


In una soluzione acida, sono presenti molti ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ , di conseguenza l'equilibrio dell'indicatore è spostato verso la forma acida **HInd**.

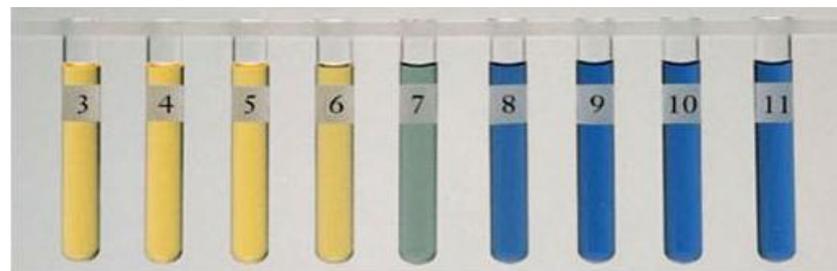
In una soluzione basica, sono presenti molti ioni  $\text{OH}^-$  che spostano l'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua consumando gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Poiché gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  vengono consumati, l'equilibrio dell'indicatore è spostato verso la forma basica **Ind<sup>-</sup>**.



**Fenolftaleina**



**Metilarancio**

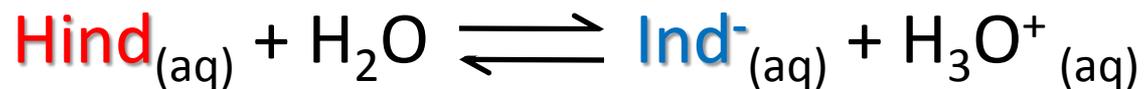


**Blu di bromotimolo**

Il colore della soluzione dipende dal rapporto tra le concentrazioni della forma acida e della forma basica:

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

## Come evidenziare il punto finale?

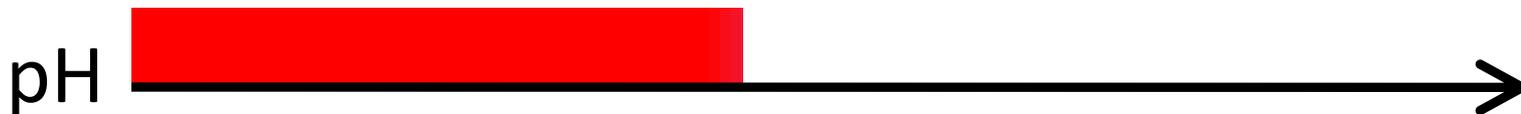


1) In condizioni acide:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{Ind}}} > 10 \quad \text{Colore rosso!} \quad \boxed{\text{pH} < \text{pK}_{\text{Ind}} - 1}$$

2) In condizioni basiche:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{Ind}}} < 0.1 \quad \text{Colore azzurro!} \quad \boxed{\text{pH} > \text{pK}_{\text{Ind}} + 1}$$

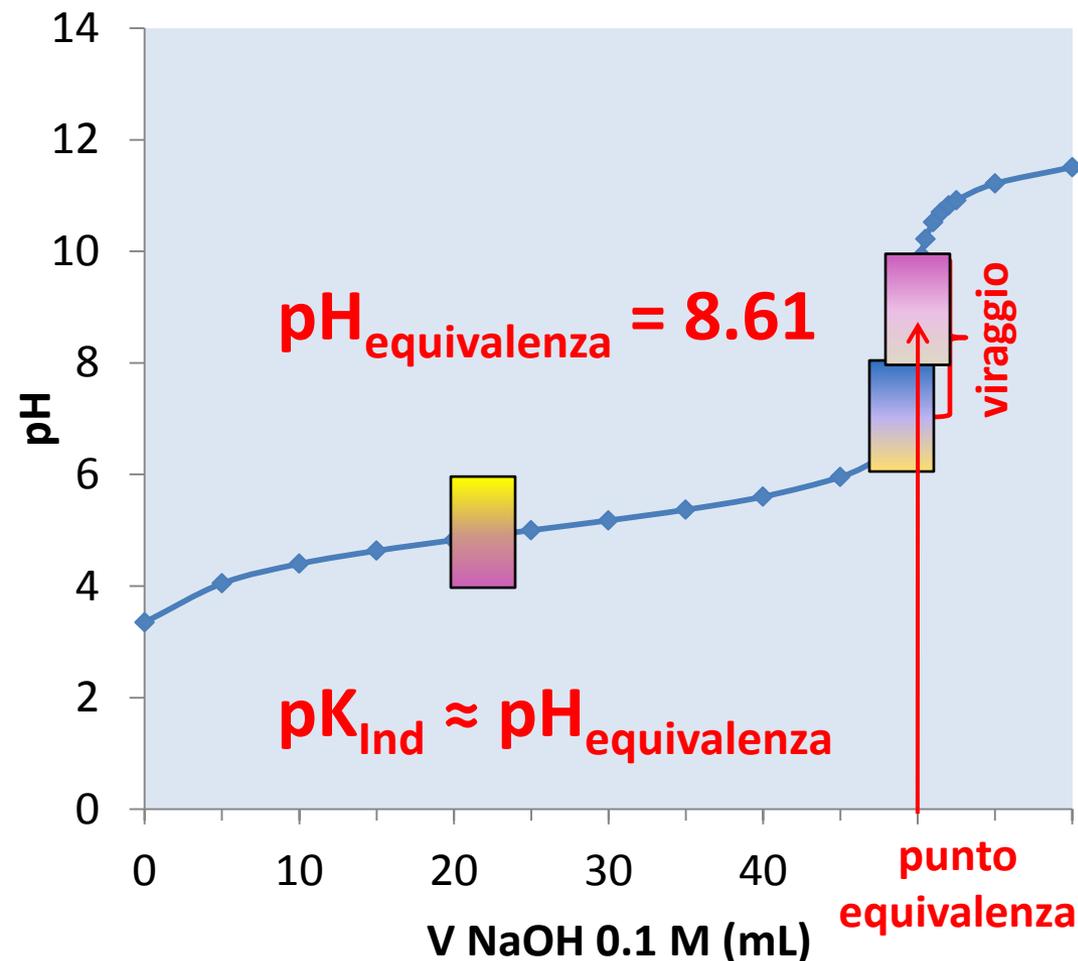


Intervallo di viraggio dell'indicatore:

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_{\text{Ind}} \pm 1}$$

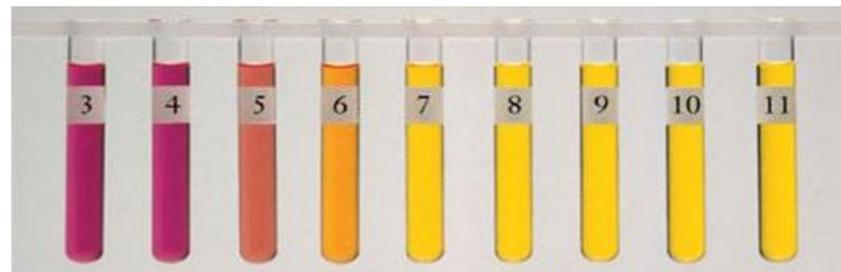
# Scelta dell'indicatore

50 mL di acido acetico 0.1 M ( $K_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$ )  
titolati con NaOH 0.1 M



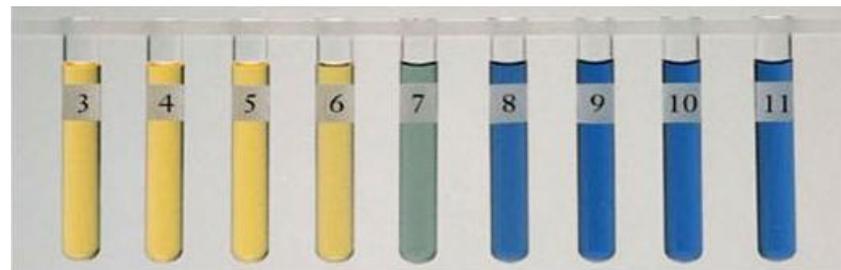
## Metilarancio

Da rosa a giallo, con punto di viraggio a  $\text{pH} \approx 5$



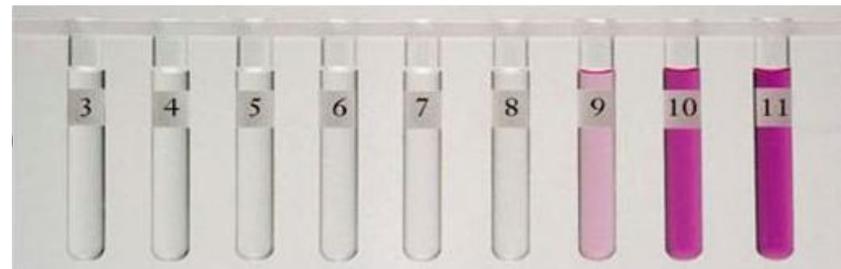
## Blu di bromotimolo

Da giallo a blu, con punto di viraggio a  $\text{pH} \approx 7$

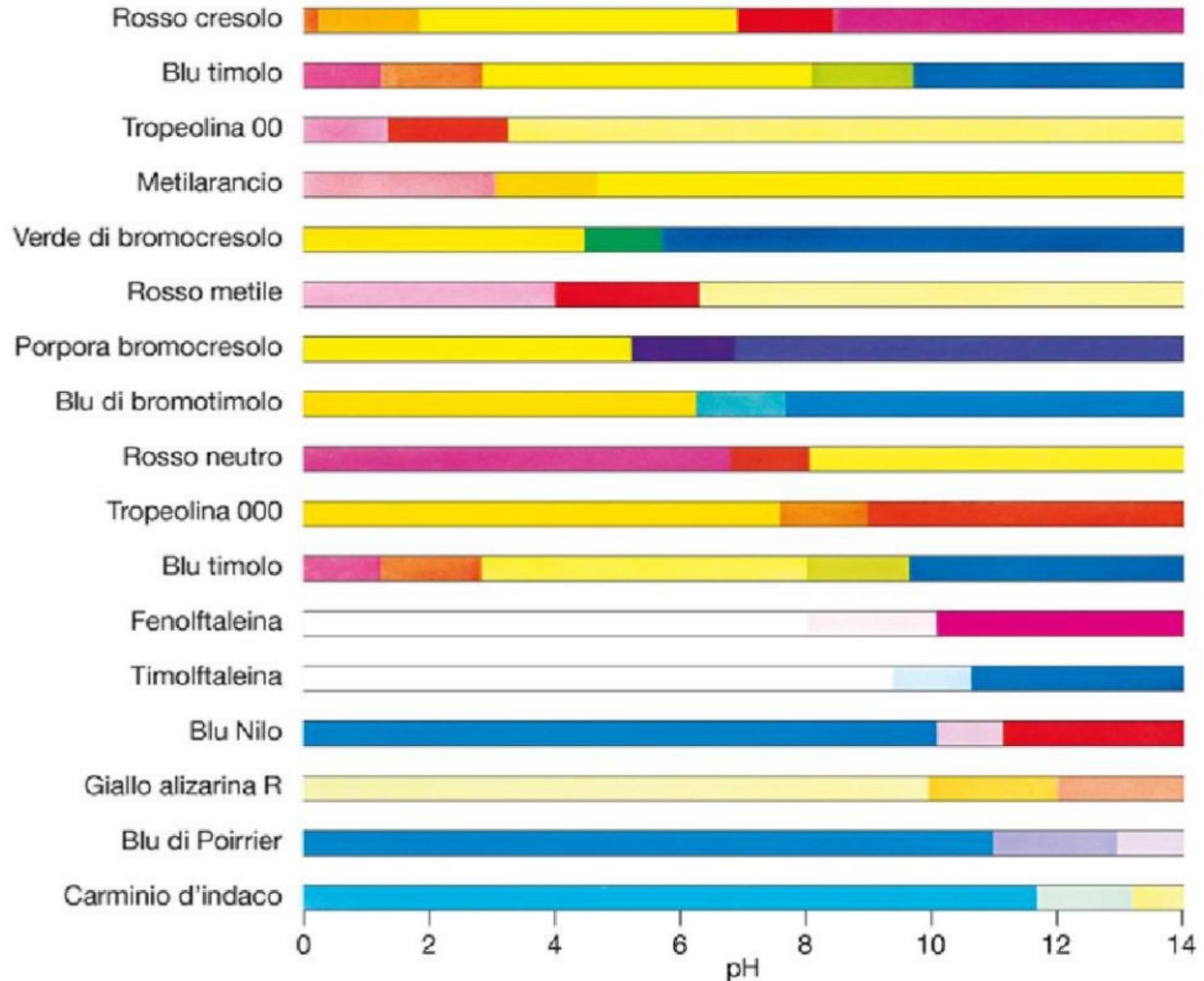


## Fenolftaleina

Da incolore a rosa, con punto di viraggio a  $\text{pH} \approx 9$



# Scelta dell'indicatore



## Esperienza: grado di acidità dell'aceto

- ✓ Si determina il grado di acidità dell'aceto come i **grammi di acido acetico contenuti in 100 mL di aceto commerciale**
- ✓ Titolazione volumetrica acido-base: acido debole titolato con una base forte.



Parametro monitorato: pH

# 1. Preparazione dei reagenti

✓ Ogni coppia: **Preparare 250 mL di aceto diluito 1:10.**

Prelevare 25.00 mL di aceto commerciale con una pipetta tarata e travasarli in un matraccio. Portare a volume con acqua.

✓ Ogni studente:

- **Preparare 100 mL di idrossido di sodio 0.12 M**

Pesare esattamente circa la massa necessaria, trasferire in un becker, sciogliere in poca acqua e trasferire in modo quantitativo in un matraccio. Portare a volume.

**L'IDROSSIDO DI SODIO E' CAUSTICO**

**LA DISSOLUZIONE DELL'IDROSSIDO E' ESOTERMICA**

- **Riempire la buretta con la soluzione di idrossido di sodio**

Avvinare la buretta con poca soluzione (da buttare via). Quindi riempirla e azzerarla. Fare attenzione alla bolla nel beccuccio.

## 2. Titolazione dell'aceto

- ✓ Con una pipetta tarata travasare 25.00 mL di aceto diluito in un becker/beuta da 250 mL e diluire a circa 100 mL con acqua distillata.
- ✓ Aggiungere 5 gocce della soluzione di **fenolftaleina** 1% in etanolo.
- ✓ **Titolare con la soluzione di NaOH:** aggiungere la soluzione di idrossido lentamente, mescolando la soluzione nella beuta ad ogni aggiunta. Rallentare le aggiunte man mano che la colorazione rosa tende ad essere persistente.
- ✓ **Terminare la titolazione quando la colorazione rosa è persistente.**
- ✓ Registrare il volume di titolante impiegato.
- ✓ Ripetere la titolazione per 3 volte, con 3 aliquote di aceto diluito. Calcolare il valore medio del volume finale e usarlo per il calcolo del **grado di acidità**.

### 3. Analisi dei dati

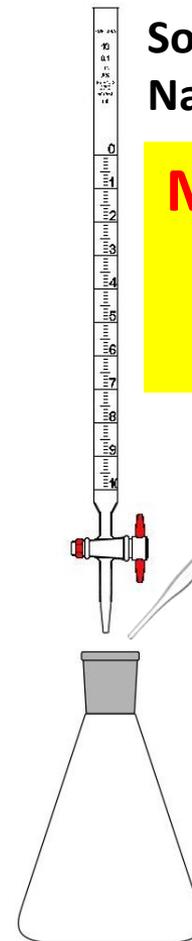
✓ Calcolare il grado di acidità. Esempio:



**Diluizione:**  
→  
25 mL di aceto  
in 250 mL di  
acqua



**Titolazione:**  
→  
25 mL di  
aceto diluito



Soluzione di  
NaOH 0.1236 M

**Molalità esatta!!!  
Sulla base della  
pesata fatta!**

fenolftaleina

**Volume titolante:**

$$V_1 = 15.24 \text{ mL}$$

$$V_2 = 14.96 \text{ mL}$$

$$V_3 = 15.10 \text{ mL}$$

Calcolo della media aritmetica del  
volume di titolante utilizzato:

$$V_{\text{medio,NaOH}} = \frac{15.24 + 14.96 + 15.10}{3} \text{ mL} = 15.10 \text{ mL}$$

Numero di moli di titolante:

$$n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0.1236 \text{ mol/L} \cdot 15.10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1.866 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Numero di moli di acido acetico:  $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}} = 1.866 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.866 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  in 25 mL di aceto diluito

Massa di acido acetico in 25 mL di aceto diluito:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \text{PM} = 1.866 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 60.05 \text{ g/mol} = 0.1121 \text{ g}$$

Massa di acido acetico in 100 mL di aceto diluito:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} : 100 \text{ mL} = 0.1121 \text{ g} : 25 \text{ mL}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.4483 \text{ g}$$

Diluizione: 1 a 10

Massa di acido acetico in 100 mL di aceto concentrato (commerciale):

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4.483 \text{ g}$$

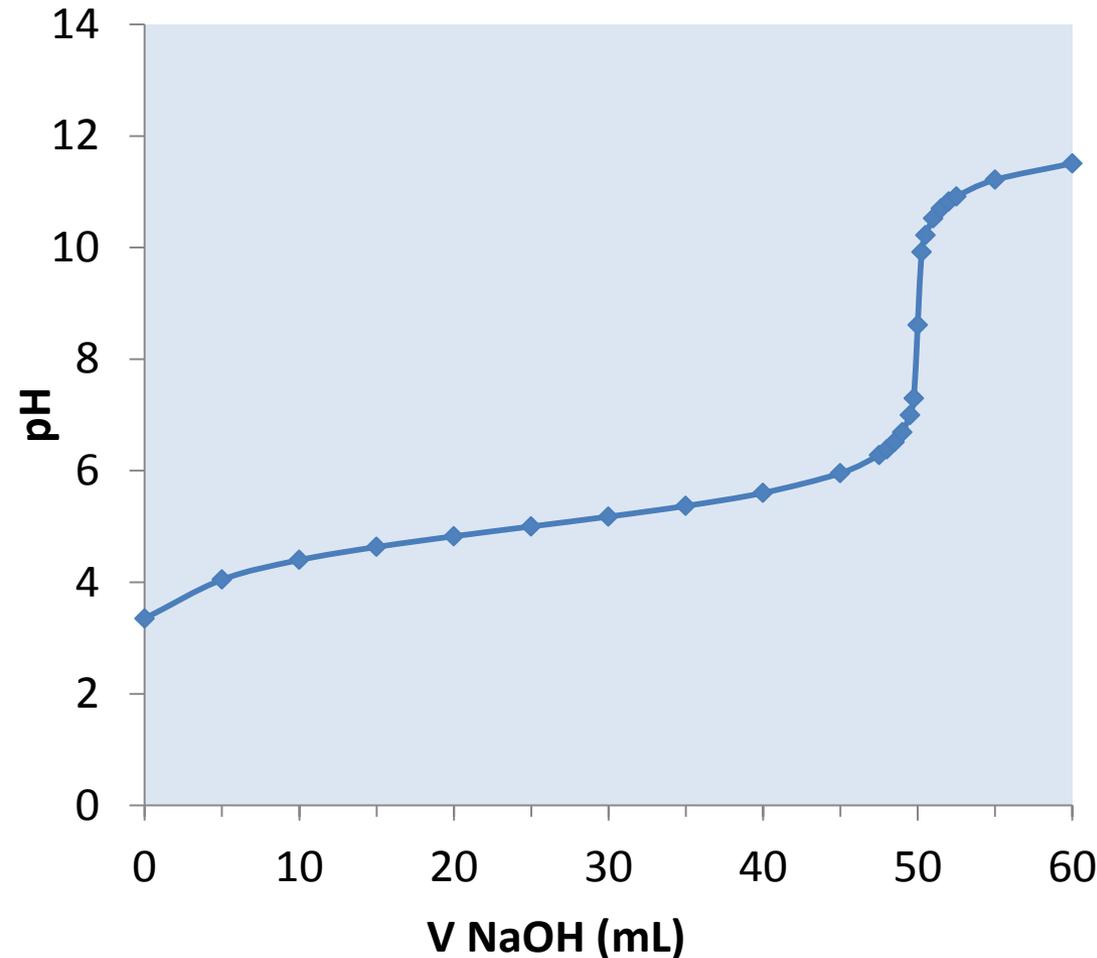
**Grado di acidità dell'aceto commerciale: 4.483%**

Molarità di acido acetico nell'aceto commerciale:

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\text{PM} \cdot V_{\text{aceto}}} = \frac{4.483 \text{ g}}{60.05 \text{ g/mol} \cdot 0.100 \text{ L}} = 0.7465 \text{ mol/L}$$

### 3. Analisi dei dati

✓ Calcolare la curva di titolazione



Calcolare i punti a:

0% di titolante (inizio)  
(pH di una soluzione di un acido debole)

10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%,  
80%, 90% di titolante  
(pH di un sistema tampone)

95%, 97.5%, 98%, 98.5%, 99%, 99.5%,  
99.75% di titolante  
(pH di una soluzione del sale di un acido)

100% di titolante (punto di equivalenza)  
(pH di una soluzione del sale di un acido)

100.25%, 100.5%, 101%, 101.5%, 102%,  
102.5%, 105%, 110% di titolante  
(pH del titolante in eccesso)

### 3. Analisi dei dati

- ✓ Vi verranno forniti (Moodle) i valori ottenuti dai diversi studenti
- ✓ Valutare la distribuzione statistica delle misure del grado di acidità di tutto il gruppo

Valore medio

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

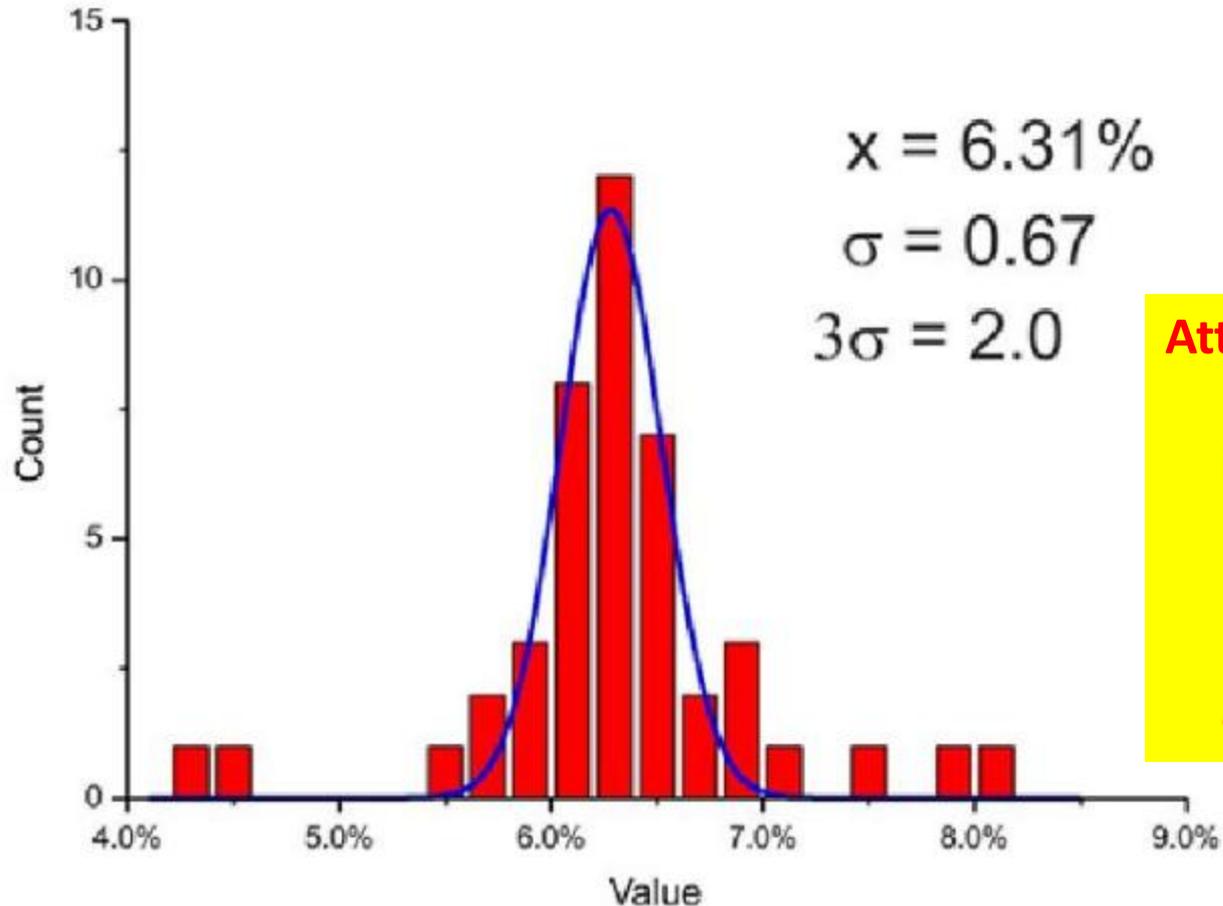
Deviazione standard

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

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

### 3. Analisi dei dati

- ✓ Costruzione dell'istogramma della distribuzione delle misure



**Attenzione alla scelta degli intervalli: intervalli troppo larghi non permettono di definire bene la curva Gaussiana**