

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 (punto di equivalenza) 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

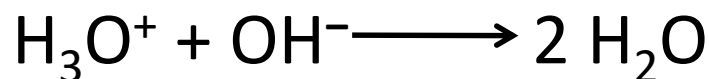
Inoltre diversi metodi di rilevazione possono essere applicati alle titolazioni:

- **Titolazione volumetrica con utilizzo di indicatore**
- Titolazione spettrofotometrica
- Titolazioni conduttimetriche, potenziometriche, voltammetriche, coulombometriche 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.

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

In una titolazione acido-base la rivelazione del punto di equivalenza può essere:

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



Le titolazioni acido – base si dividono in 4 categorie

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

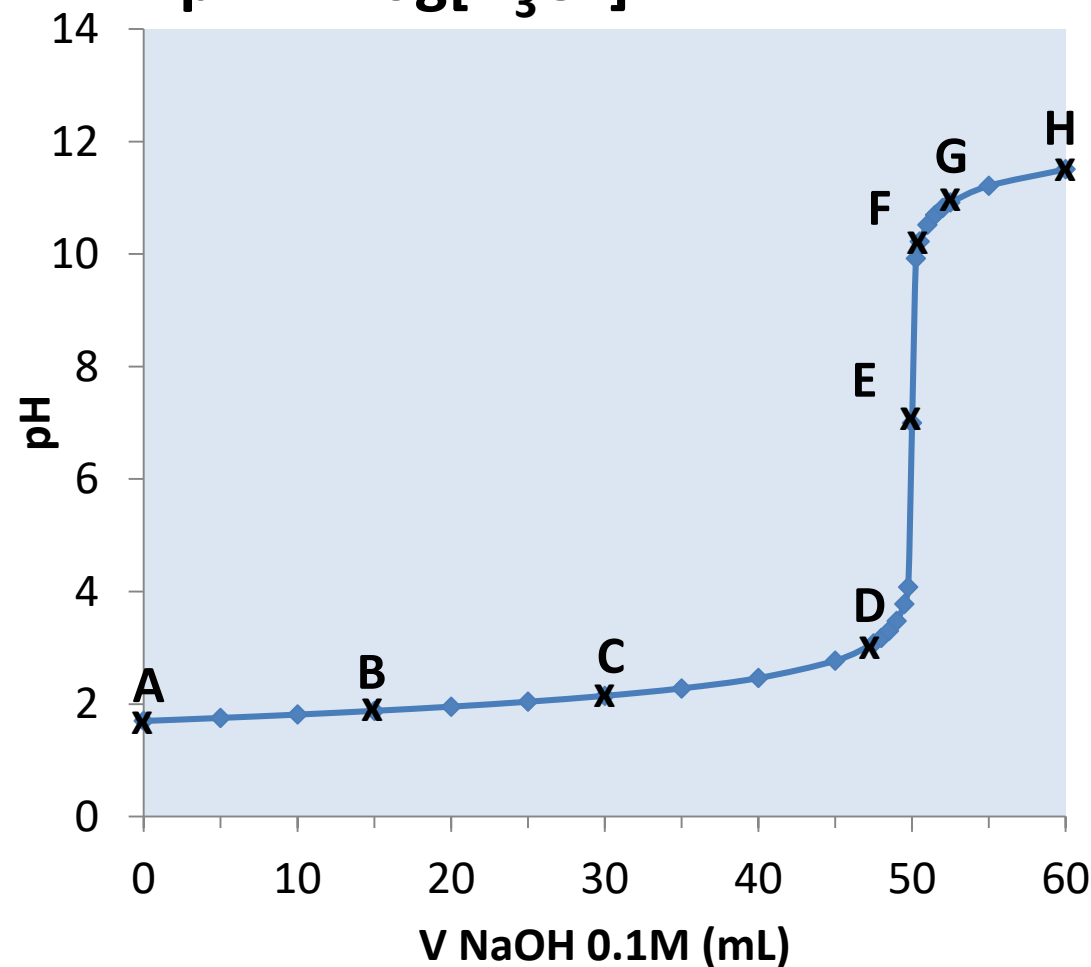
Curve di titolazione

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

Titolazione acido forte – base forte

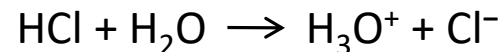
50 mL di HCl 0.1 M (diluuito a 250 mL)
titolati con NaOH 0.1 M

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



A: inizio della titolazione

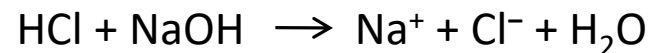
$$[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M} \cdot 50 \text{ mL} / 250 \text{ mL} = 0.02 \text{ M}$$



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

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

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

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

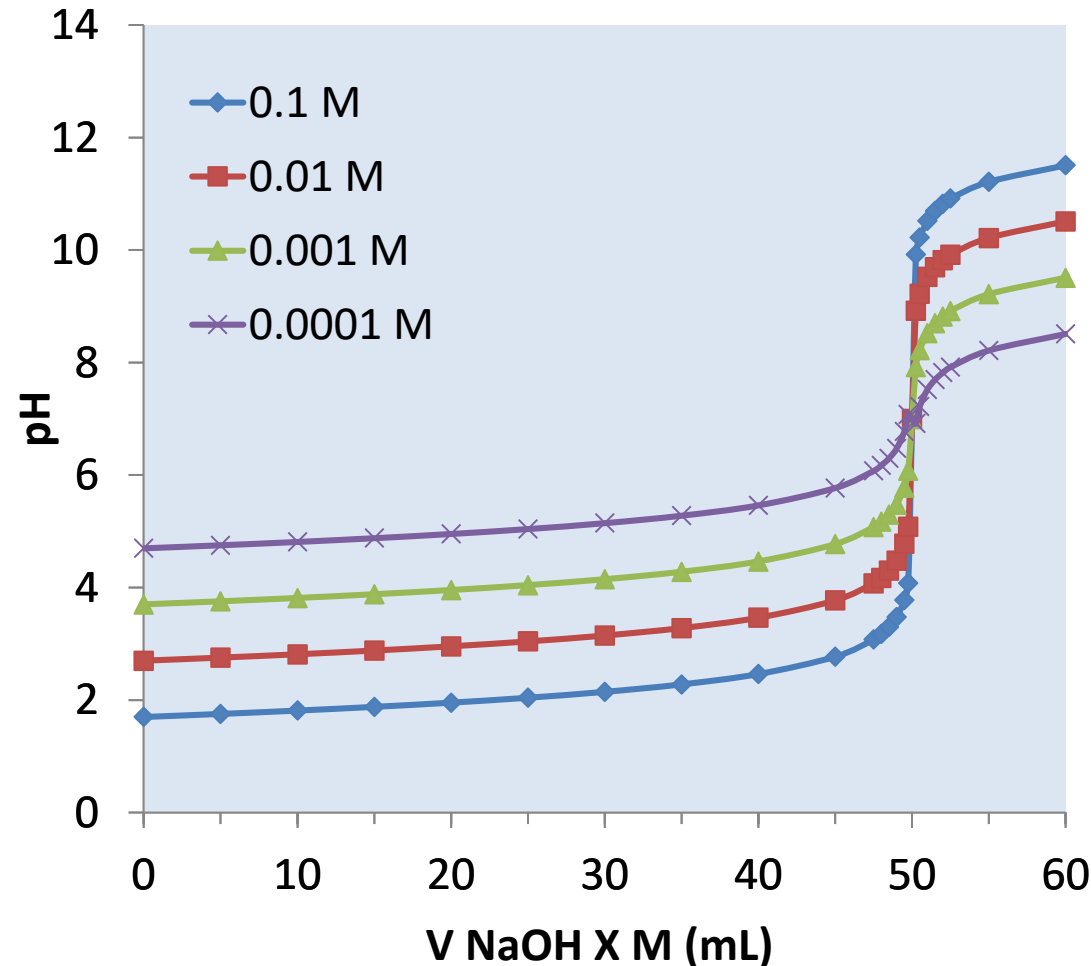
Il pH dipende dalla concentrazione di titolante (base) in eccesso.

Curve di titolazione Titolazione acido forte – base forte

Cosa succede variando le
concentrazioni?

Come cambia la curva di titolazione
con la diluizione?

50 mL di HCl X M (diluito a 250 mL)
titolati con NaOH X M



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

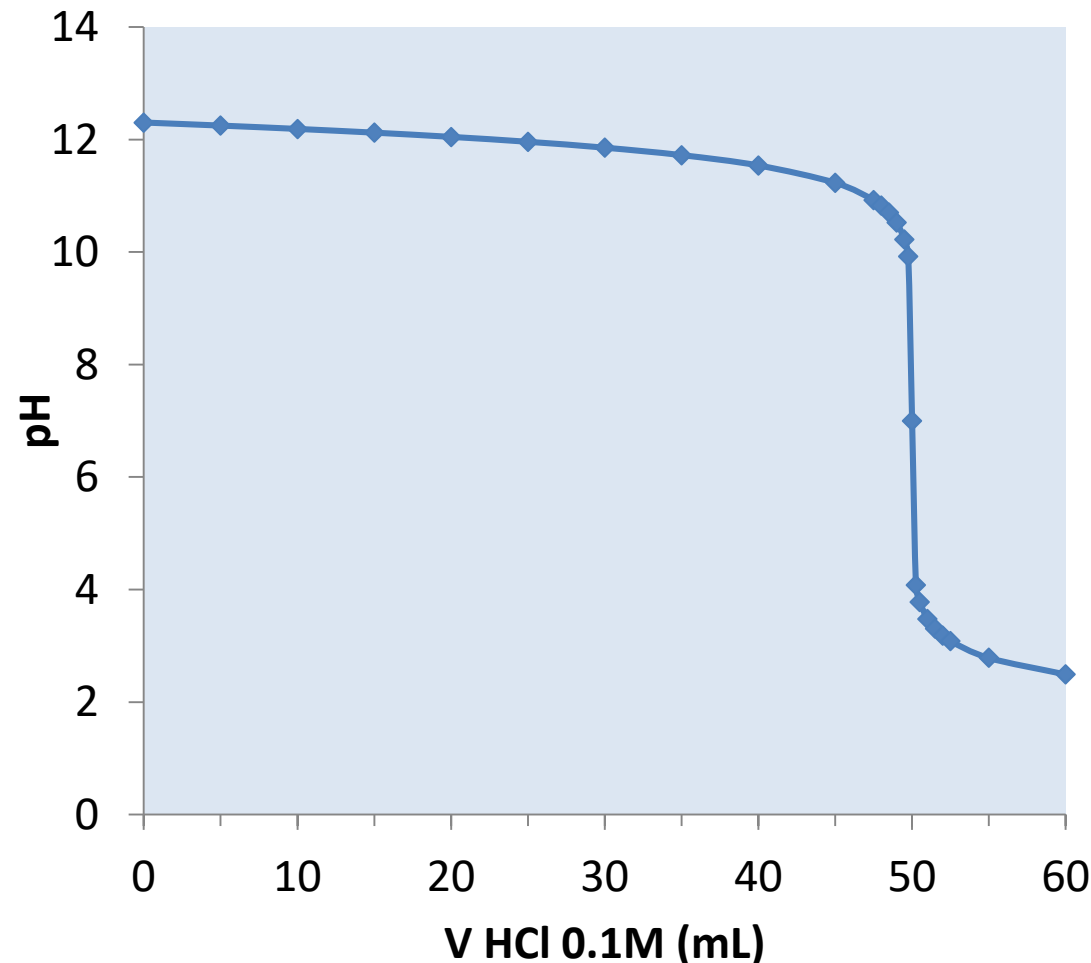
La variazione di pH al
punto di equivalenza è
troppo piccola e
difficilmente misurabile

Curve di titolazione

Titolazione base forte – acido forte

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

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



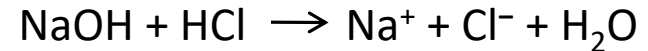
A: inizio della titolazione

$$[\text{NaOH}] = 0.02 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0.02 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12.30$$

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

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

$$\text{pH} = 7$$

F, G, H: dopo il punto di equivalenza

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

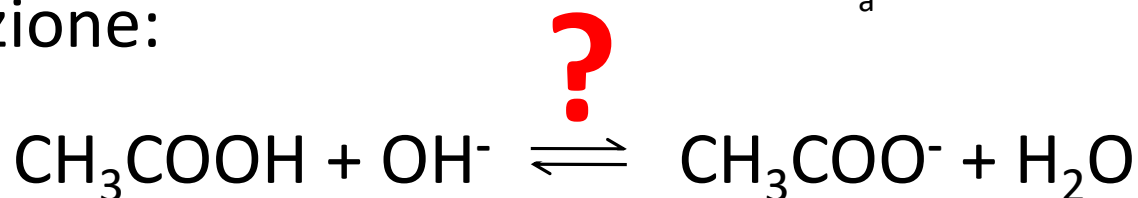
Il pH dipende dalla concentrazione di titolante (acido) in eccesso.

Curve di titolazione Titolazione acido debole – base forte

Acido acetico

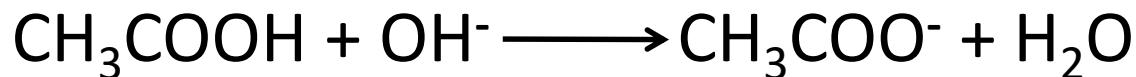
$$K_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$$

Reazione:



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

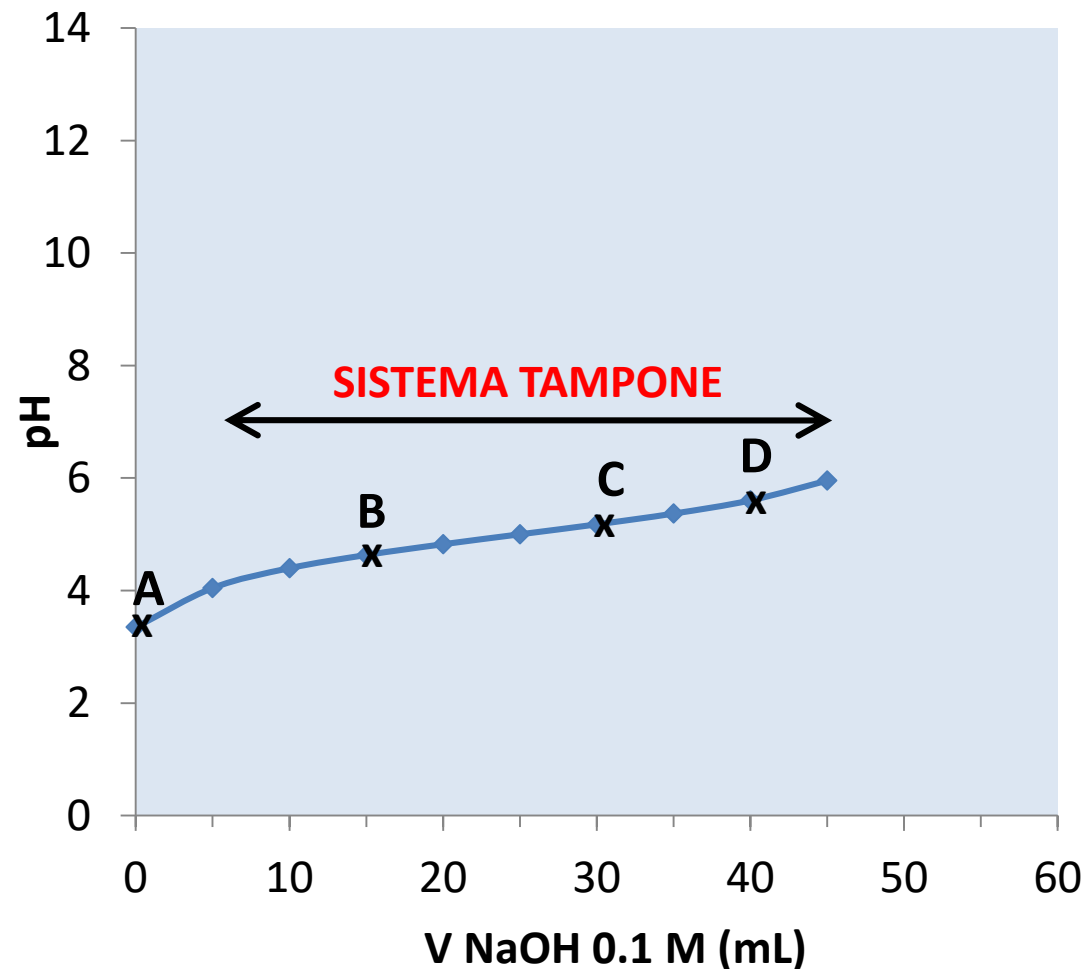
$$K = 1.74 \cdot 10^9$$



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 Titolazione acido debole – base forte

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



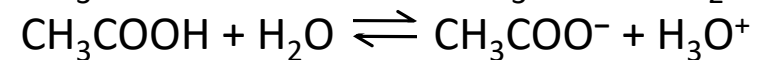
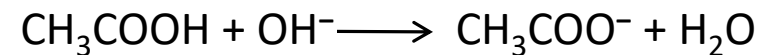
A: inizio della titolazione

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

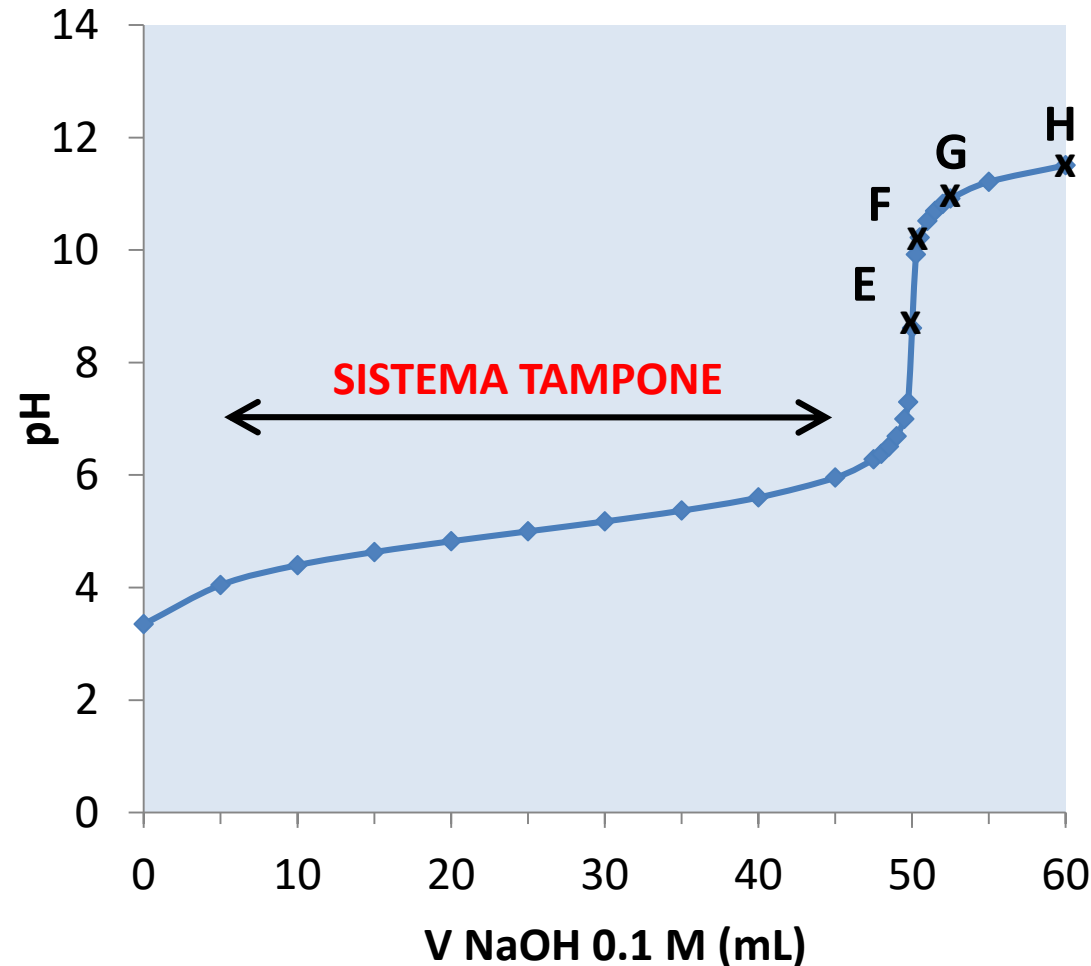
La base reagisce con l'acido per dare un **sistema tampone**, in cui è presente l'acido non reagito e la sua base coniugata.



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

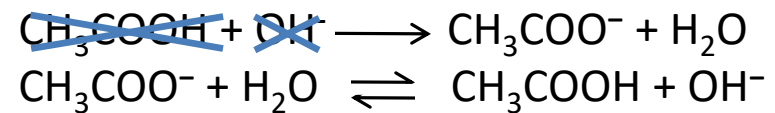
Curve di titolazione **Titolazione acido debole – base forte**

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.

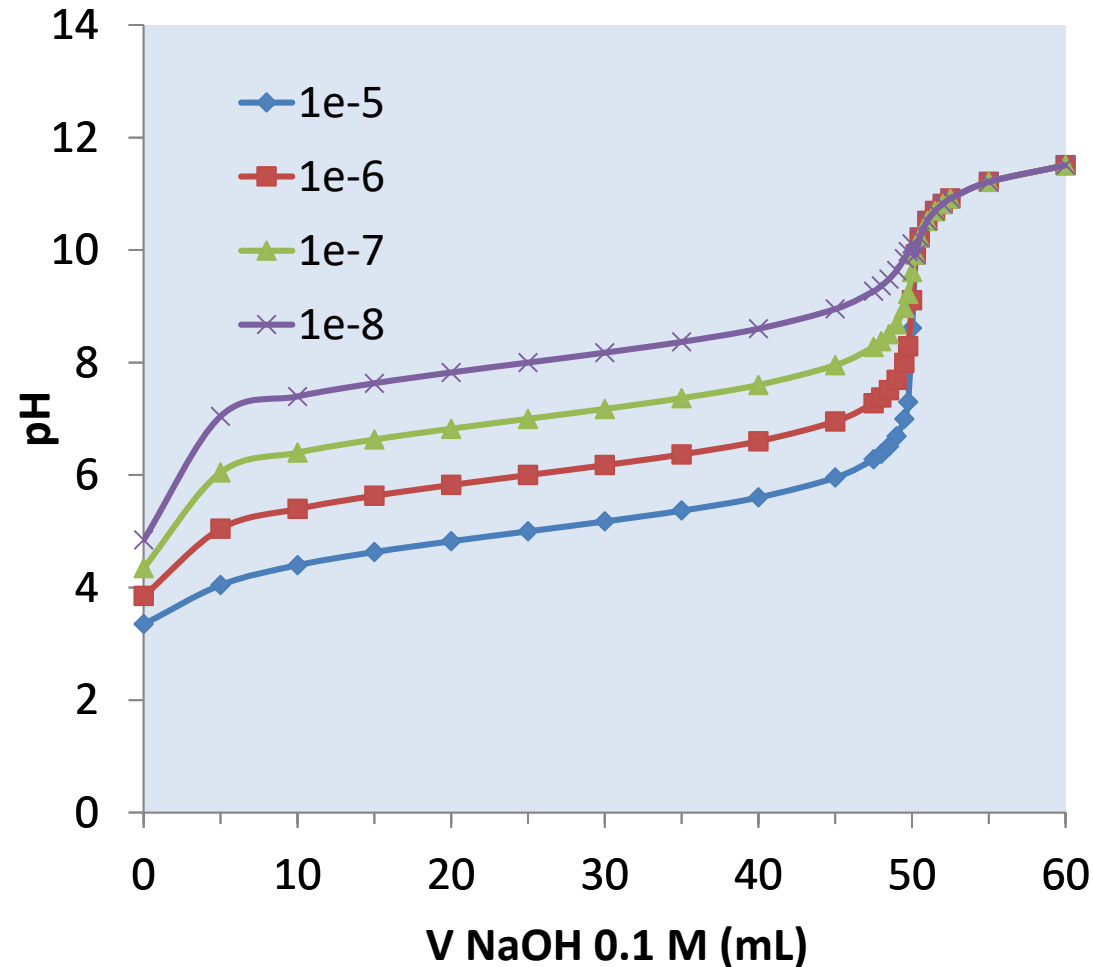
$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{NaOH, eccesso}}}{V_{\text{soluzione}}}$$

Curve di titolazione Titolazione acido debole – base forte

Influenza della costante di
acidità dell'acido debole

Acido debole

$$K_a = X$$

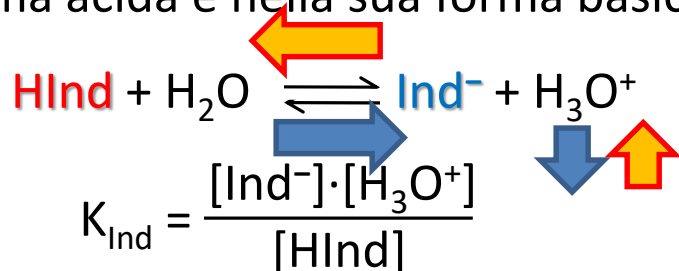


**Non è possibile
titolare acidi
troppo deboli**

La variazione di pH al
punto di equivalenza è
troppo piccola

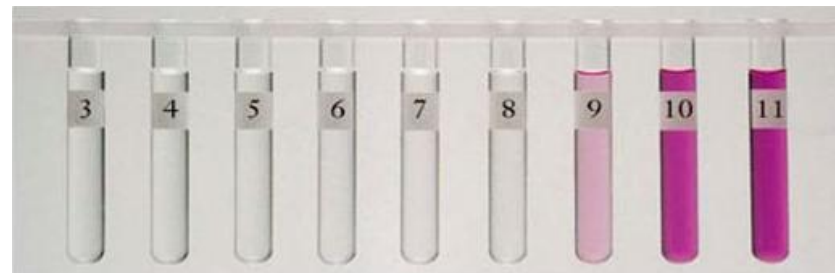
Come evidenziare il punto finale?

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

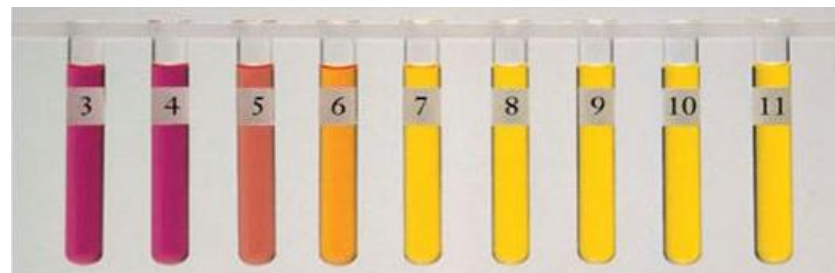


In una soluzione acida, sono presenti molti ioni H₃O⁺, di conseguenza l'equilibrio dell'indicatore è spostato verso la forma acida **HInd**.

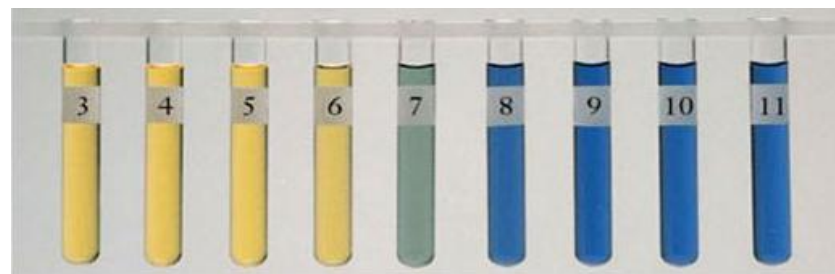
In una soluzione basica, sono presenti molti ioni OH⁻ che spostano l'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua consumando gli ioni H₃O⁺. Poiché gli ioni H₃O⁺ vengono consumati, l'equilibrio dell'indicatore è spostato verso la forma basica **Ind⁻**.



Fenolftaleina



Metilarancio

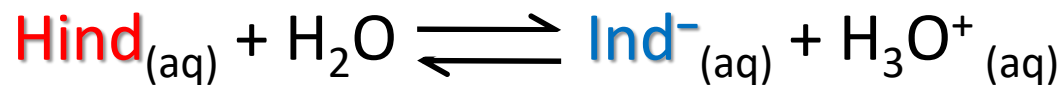


Blu di bromotimolo

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 di una titolazione acido base?



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:

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

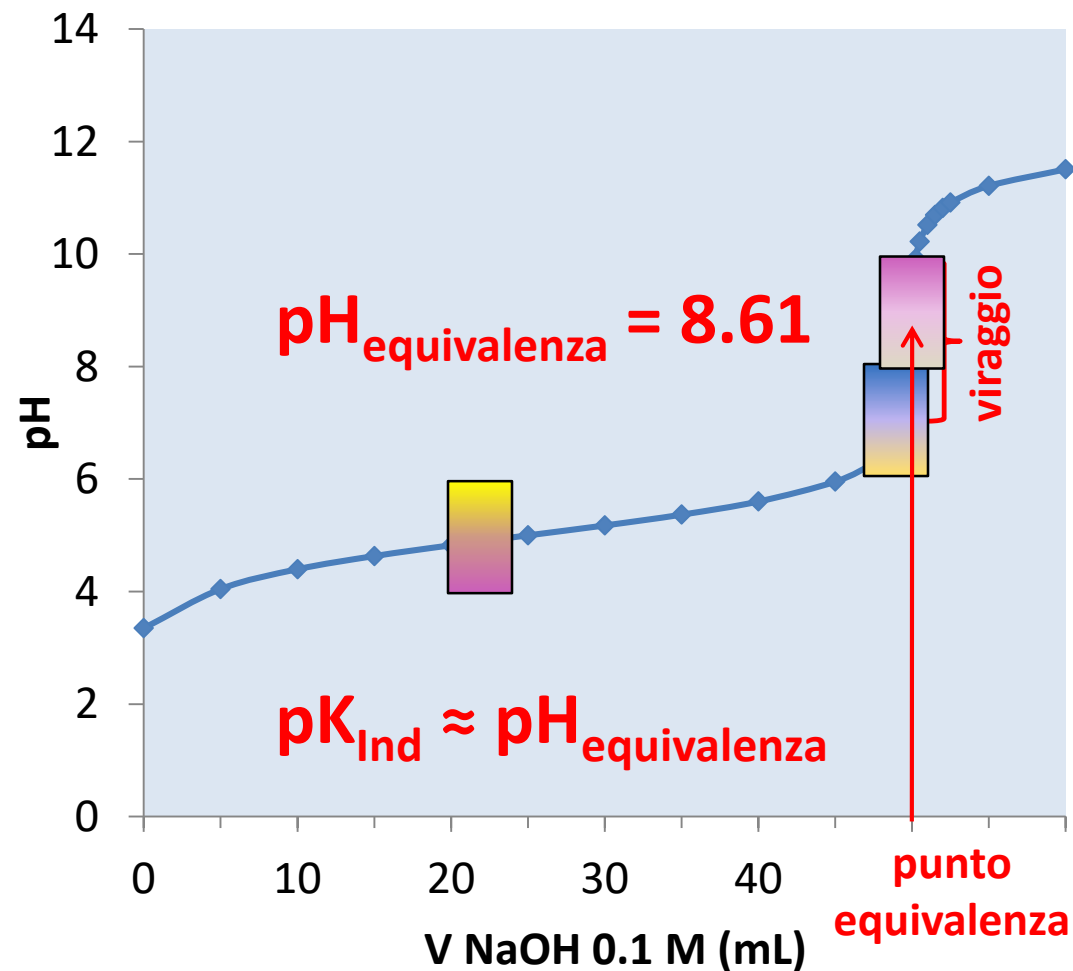
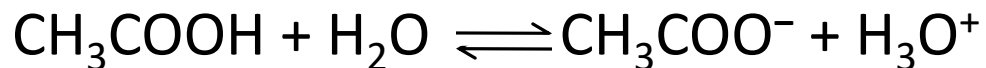


Intervallo di viraggio dell'indicatore:

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

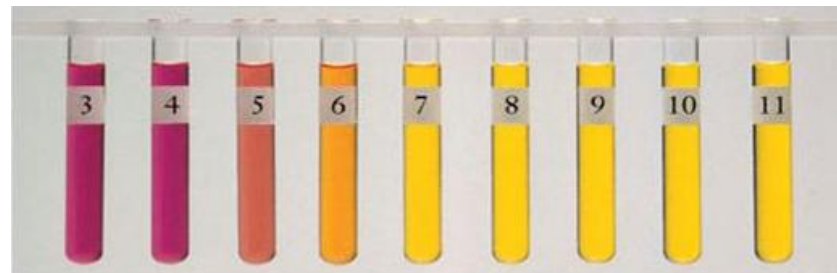
Scelta dell'indicatore

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



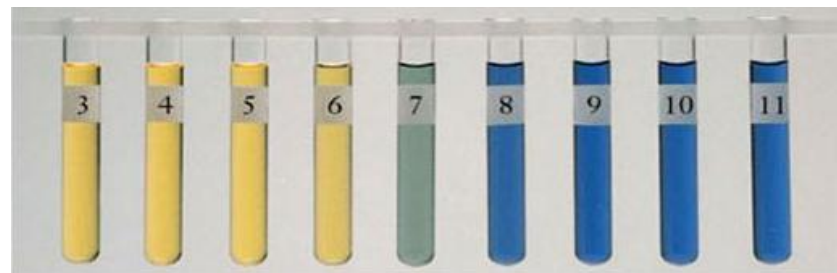
Metilarancio

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



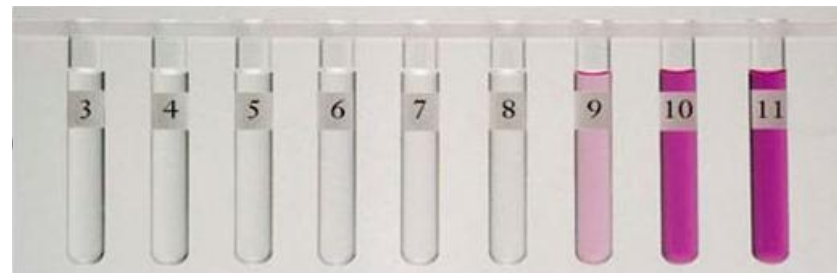
Blu di bromotimolo

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

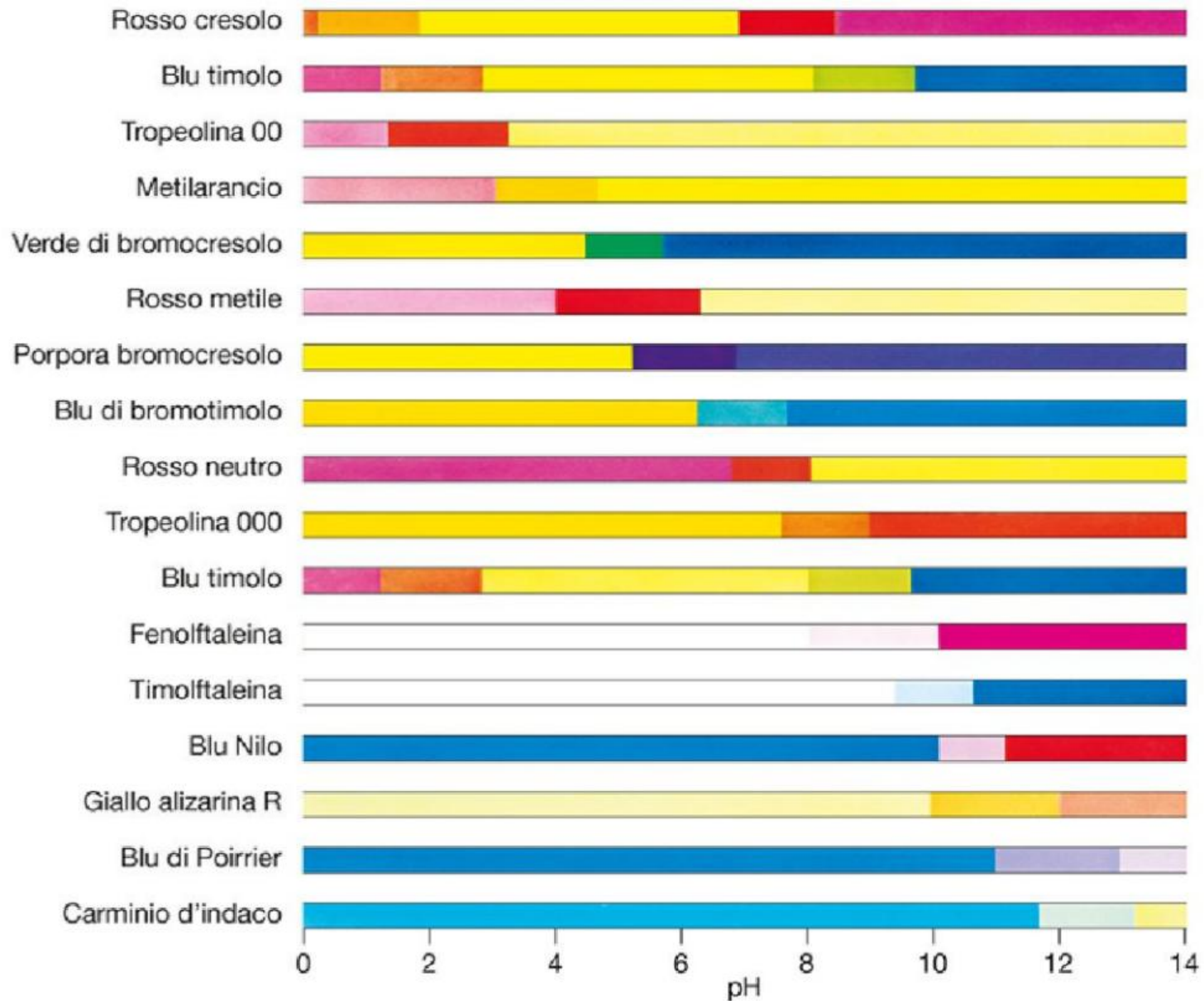


Fenolftaleina

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 250.0 mL di aceto diluito 1:10.**

Prelevare 25.0 mL di aceto commerciale con una pipetta tarata da 25 mL e trasferirli in un matraccio da 250 mL. Portare a volume con acqua distillata.

- ✓ Ogni studente:

- **Preparare 100.0 mL di idrossido di sodio 0.10 M**

Pesare esattamente circa la massa necessaria, trasferire in modo quantitativo in un matraccio da 100 mL.

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**

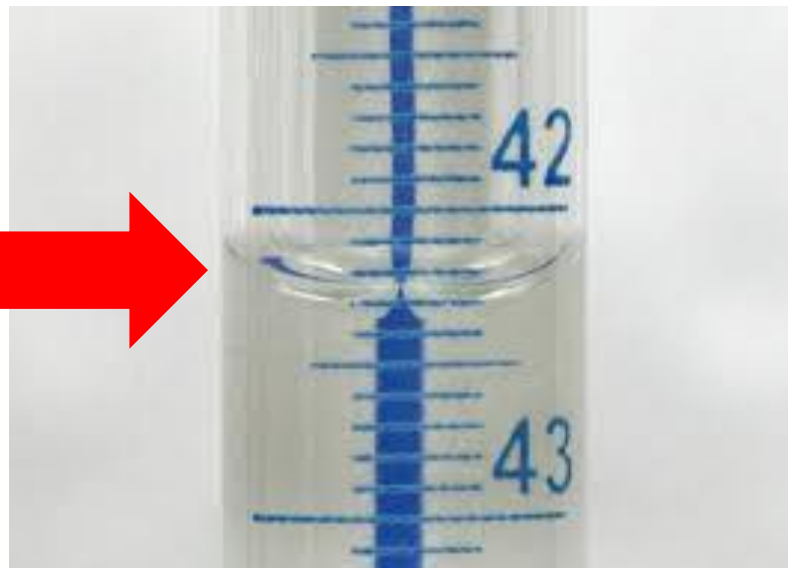
Avvinare la buretta con poca soluzione (da buttare via). Quindi riempirla e azzerarla. Fare attenzione alla bolla nel beccuccio.

Utilizzo della BURETTA

1. Avvinare la buretta
2. Riempire la buretta
3. Eliminare la bolla nel beccuccio



4. Considerare le punte delle frecce sulla banda



2. Titolazione dell'aceto

- ✓ Con una pipetta tarata da 25 mL trasferire 25.0 mL di aceto diluito in una 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, a piccole aggiunte, 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 uguali 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:



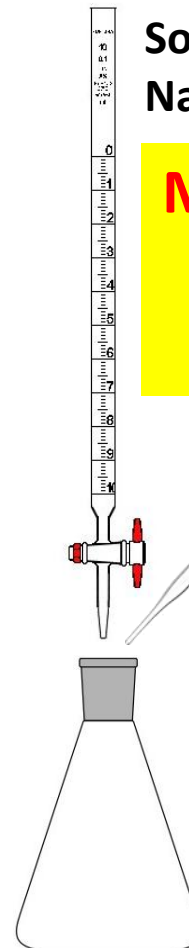
Diluizione:

25.0 mL di
aceto in 250
mL di acqua



Titolazione:

25.0 mL di
aceto diluito



Soluzione di
NaOH 0.1236 M

**Molarità 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: $V_{\text{medio,NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}$

3. Analisi dei dati

✓ Calcolare il grado di acidità. Esempio:

$$\text{Numero di moli di titolante} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

massa di CH_3COOH contenuta nel campione titolato:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}} * PM_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

mL di aceto commerciale contenuti nel campione titolato:

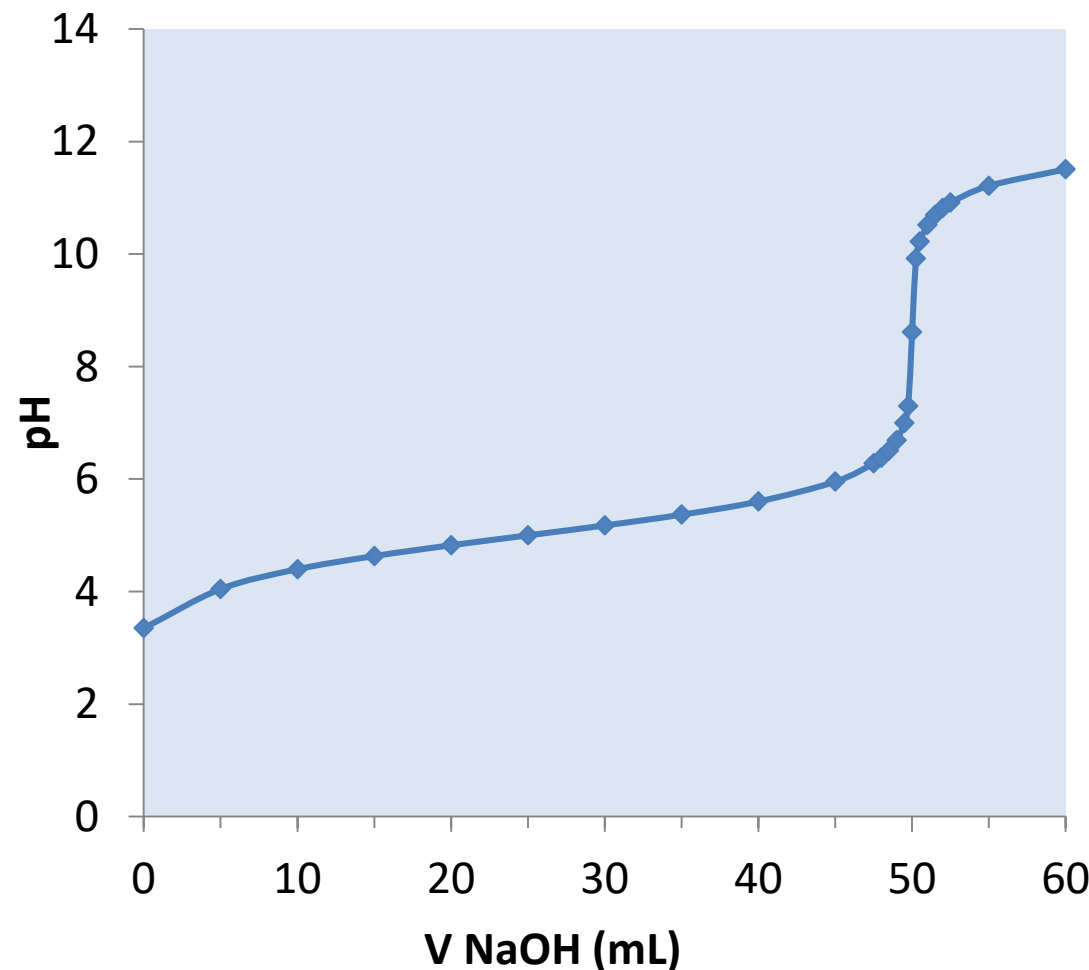
$$mL_{\text{Aceto titolato}} = mL_{\text{Aceto diluito titolato}} * \frac{mL_{\text{Aceto commerciale prelevato}}}{mL_{\text{Matraccio aceto}}}$$

Grado di acidità dell'aceto commerciale:

$$\%_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{mL_{\text{Aceto titolato}}} * 100$$

3. Analisi dei dati

✓ Costruire la curva di titolazione



Calcolare i punti a:

- 0% di titolante (inizio)
(pH di una soluzione di un acido debole)
- 10%, 30%, 50%, 70%, 90% di titolante
(pH di un sistema tampone)
- 95%, 98%, 99%, 99.5% 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%, 101%, 102%, 102.5%, 105%, 110% di titolante
(pH del titolante in eccesso)

3. Analisi dei dati

✓ Costruire la curva di titolazione

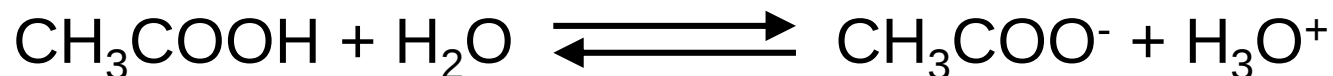
pH iniziale	Tampone	Equivalenza	Dopo equivalenza
0%	5.0%	100.0%	100.5%
	10.0%		101.0%
	20.0%		102.0%
	30.0%		103.0%
	40.0%		104.0%
	50.0%		105.0%
	60.0%		110.0%
	70.0%		120.0%
	80.0%		
	90.0%		
	95.0%		
	96.0%		
	97.0%		
	98.0%		
	99.0%		
	99.5%		

3. Analisi dei dati

✓ Costruire la curva di titolazione

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\%}{60.05} * \frac{1}{0.100} = \text{Ca}$$

pH iniziale



$$K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{Ca}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a * \text{Ca}}$$

3. Analisi dei dati

- ✓ Costruire la curva di titolazione

Zona tampone

Progressione: 30%

V_{NaOH}

$$\text{mmol NaOH} = \text{mmol CH}_3\text{COO}^-$$
$$V_{\text{NaOH}} * C_{\text{NaOH}}$$

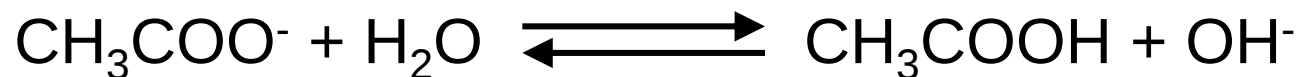
$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = 100.00 * C_a - \text{mmol CH}_3\text{COO}^-$$

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

3. Analisi dei dati

- ✓ Costruire la curva di titolazione

Punto di equivalenza



$$C_s = \frac{100.00 * C_a}{100.00 + V_{\text{medio,NaOH}}}$$

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

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i * C_s}$$

3. Analisi dei dati

✓ Costruire la curva di titolazione

Oltre il punto di equivalenza

NaOH in eccesso

Progressione: 110%

$$V_{\text{NaOH}} \quad \text{mmol NaOH} = V_{\text{NaOH}} * C_{\text{NaOH}}$$

$$\text{mmol NaOH in eccesso} = \text{mmol NaOH} - 100.00 * Ca$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{mmol NaOH in eccesso}}{100.00 + V_{\text{NaOH}}}$$