

**OPERATORE: Leonardo Nigro**

21/12/2023

*Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", Università di Bologna*

**TITOLO:** Controllo della percentuale di acido acetico in un campione di aceto commerciale e titolazione potenziometrica di acido fosforico commerciale 85% utilizzando una soluzione di idrossido di sodio standardizzata con uno standard primario acido (ftalato acido di potassio)

### STANDARDIZZAZIONE DELLA SOLUZIONE DI IDROSSIDO DI SODIO

**REAGENTI:** soluzione di NaOH 0,05 M circa in matraccio da 2L, Fenolftaleina (Indicatore), ftalato acido di potassio

**METODO E RISULTATI:** È stato calcolato il peso di ftalato acido di potassio necessario per titolare circa 15 mL di NaOH circa 0,05 M e sono stati pesati alla bilancia analitica esattamente circa 153.2 mg di sale per **ciascuna titolazione**. Il sale pesato per ogni titolazione è stato trasferito nella beuta con poca acqua distillata e 5 gocce di fenolftaleina. La buretta è stata riempita con la soluzione di NaOH da standardizzare. state effettuate **dodici titolazioni**.

Materiale	Tolleranza
Bilancia Analitica	$\pm 0,0001$ grammi
Buretta da 25 mL	$\pm 0,03$ mL

	mL NaOH	mg ftalato di potassio
Titolazione 1	16,0	152,8
Titolazione 2	17,2	153,6
Titolazione 3	16,2	153,0
Titolazione 4	16,5	151,6
Titolazione 5	16,0	153,1
Titolazione 6	16,1	152,4
Titolazione 7	15,8	153,2
Titolazione 8	14,9	152,3
Titolazione 9	16,2	153,0
Titolazione 10	15,5	152,9
Titolazione 11	15,5	153,2
Titolazione 12	15,5	153,3

Tabella 1 – Volume di NaOH al P.E. e massa di ftalato nella beuta per ogni titolazione

Per ciascuna delle dodici titolazioni:

- 1) sono stati calcolati gli **equivalenti di ftalato** dalla massa e quindi gli **equivalenti di NaOH al punto equivalente**
- 2) dopo aver calcolato l'**errore relativo** del volume di NaOH e quello del numero di equivalenti di NaOH (che coincide con quello della massa di ftalato), è stato ottenuto l'**errore relativo della Normalità di NaOH sommando i due errori relativi**
- 3) successivamente è stato determinato l'**errore tecnico assoluto della concentrazione di NaOH** moltiplicando l'errore relativo per la Normalità di NaOH calcolata dividendo il numero di equivalenti per il volume di NaOH al punto equivalente

Con i risultati delle dodici titolazioni sono state calcolate la **N NaOH media** e la **deviazione standard campionaria**, poi è stata determinata la **t di Student** per [ $\alpha=0,05$ ; gradi di libertà=12-1]

La deviazione standard campionaria è stata divisa per la **radice quadrata del numero di misure effettuate** (12) e, una volta sommata a questa la media dell'errore tecnico assoluto, è stato ottenuto l'**intervallo di confidenza al 95% della Normalità di NaOH media con 12 misure:**

**(0,047  $\pm$  0,001) N, che considera sia errori statistici che tecnici, ossia con un E% del 2,1%**

n	v	$s_c$ N NaOH
12	11	0,001694485
$\alpha_{scelto}$	$t_{tab, \alpha_{scelto}}$	$\sigma$ N NaOH media
0,05	2,20	0,000489156

## CONTROLLO DELLA PERCENTUALE DI ACIDO ACETICO IN UN CAMPIONE DI ACETO COMMERCIALE (percentuale dichiarata = 6%)

**MATERIALE:** Aceto commerciale al 6% (m/V), fenolftaleina (indicatore), soluzione di NaOH 0,047 M precedentemente standardizzata (nei calcoli successivi non è stato considerato l'errore)

**METODO E RISULTATI:** È stata diluita la soluzione di acido acetico 6% per ottenere una soluzione di acido acetico 0,1 M. Per le tre titolazioni sono stati trasferiti 10 mL della soluzione diluita in una beuta con un po' d'acqua distillata e l'indicatore ed è stata riempita la buretta con la soluzione di NaOH standardizzata.

Dal volume di NaOH e dalla Normalità di NaOH è stato determinato il **numero di equivalenti di aceto** e quindi, dividendolo per il volume di aceto trasferito nella beuta, la **Normalità dell'aceto diluito**. Da ciascuna delle Normalità dell'aceto diluito ottenuta dalle tre titolazioni è stata calcolata l'**acidità (gr CH<sub>3</sub>COOH/100 mL di aceto) del campione di aceto commerciale**.

Volume NaOH [mL]	equivalenti NaOH	equivalenti aceto	N aceto	acidità aceto commerciale
21,3	0,001001338	0,001001338	0,100133776	6,01
21,3	0,001001338	0,001001338	0,100133776	6,01
21,5	0,00101074	0,00101074	0,101073999	6,06

Tabella 2 – Volume di NaOH al P.E. e acidità dell'aceto commerciale determinata con ciascuna titolazione

È stata determinata una nuova t di Student per [ $\alpha=0,05$ ; **gradi di libertà=3-1**], poi sono state calcolate la media dell'acidità dell'aceto commerciale e la deviazione standard campionaria.

La deviazione standard campionaria è stata divisa per la **radice quadrata del numero di misure effettuate** (3) ottenendo l'**intervallo di confidenza al 95% dell'acidità media con 3 misure**:

**(6,03 ± 0,08) %, che considera solo errori statistici**

$n$	$\nu$	$s_c N$ aceto
3	2	0,000542838
$\alpha$ scelto	$t_{tab, \alpha}$ scelto	$\sigma N$ aceto media
0,05	4,30	0,000313408

Successivamente è stato eseguito un **t-test** per verificare l'esattezza del risultato confrontando la media con il valore dichiarato (6%): siccome  **$t_{tab}$  risulta maggiore di  $t_{oss}$  non c'è differenza significativa tra media e valore dichiarato al livello di confidenza scelto con 3 misure ripetute.**

Infatti il **p-value** per [ $t_{oss}=1,426$ ; gradi di libertà=2] è **0,2897**, superiore a  $\alpha=0,05$ .

## TITOLAZIONE POTENZIOMETRICA DI ACIDO FOSFORICO (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) CON IDROSSIDO DI SODIO

**MATERIALE:** metilarancio (indicatore), fenolftaleina (indicatore), soluzione di NaOH 0,047 M precedentemente standardizzata, acido fosforico commerciale 85% (V/V)  $\rho=1.695$  g/mL

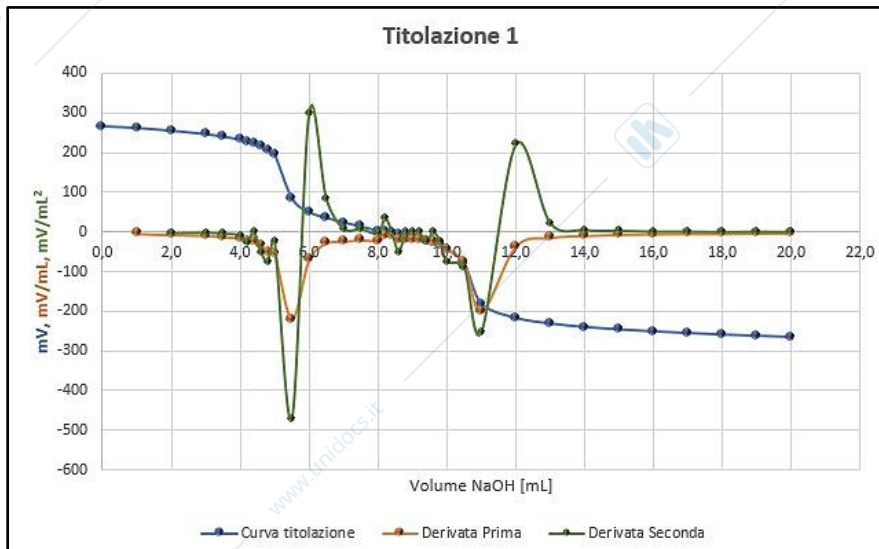
**METODO E RISULTATI:** È stata diluita la soluzione di acido fosforico 85% fino a 0,025 M. Per le tre titolazioni sono stati trasferiti 10 mL della soluzione diluita in un becher con gli indicatori e abbastanza acqua distillata per immergere correttamente l'elettrodo ed è stata riempita la buretta con la soluzione di NaOH standardizzata. A ogni aggiunta di NaOH (Volumi indicati nella Tabella 3) sono stati segnati i **mV corrispondenti e annotati i volumi alla quale si osserva il viraggio degli indicatori**. Per la seconda e la terza titolazione sono stati modificati i Volumi di NaOH di cui si segnano i mV per aumentare l'esattezza del grafico.

Titolazione 1				Titolazione 2				Titolazione 3			
Volume NaOH [mL]	mV	( $\Delta mV/\Delta V$ ) <sub>i</sub>	( $\Delta^2 mV/\Delta V^2$ ) <sub>i</sub>	Volume NaOH [mL]	mV	( $\Delta mV/\Delta V$ ) <sub>i</sub>	( $\Delta^2 mV/\Delta V^2$ ) <sub>i</sub>	Volume NaOH [mL]	mV	( $\Delta mV/\Delta V$ ) <sub>i</sub>	( $\Delta^2 mV/\Delta V^2$ ) <sub>i</sub>
0,0	266			0	268			0	263		
1,0	262	-4		1,0	263	-5		1,0	259	-4	
2,0	255	-7	-3	2,0	258	-5	0	2,0	254	-5	-1
3,0	246	-9	-2	3,0	247	-11	-6	3,0	245	-9	-4
3,5	240	-12	-4	3,5	240	-14	-4	3,5	239	-12	-4
4,0	232	-16	-8	4,0	232	-16	-4	4,0	230	-18	-12
4,2	227	-25	-25,7142857	4,5	219	-26	-20	4,5	217	-26	-16
4,4	222	-25	0	5,0	189	-60	-68	5,0	187	-60	-68
4,6	215	-35	-50	5,2	126	-315	-728,571429	5,2	140	-235	-500
4,8	205	-50	-75	5,4	88	-190	625	5,4	90	-250	-75
5,0	194	-55	-25	5,6	67	-105	425	5,6	73	-85	825
5,5	84	-220	-471,428571	5,8	57	-50	275	5,8	61	-60	125
6,0	49	-70	300	6,0	48	-45	25	6,0	52	-45	75
6,5	35	-28	84	6,5	35	-26	54,28571429	6,5	37	-30	42,85714286
7,0	23	-24	8	7,0	22	-26	0	7,0	26	-22	16
7,5	13	-20	8	7,5	11	-22	8	7,5	17	-18	8
8,0	2	-22	-4	8,0	3	-16	12	8,0	8	-18	0
8,2	0	-10	34,28571429	8,5	-4	-14	4	8,5	0	-16	4
8,4	-2	-10	4,44089E-13	9,0	-14	-20	-12	9,0	-8	-16	0
8,6	-6	-20	-50	9,5	-24	-20	0	9,5	-17	-18	-4
8,8	-10	-20	8,88178E-13	10,0	-40	-32	-24	10,0	-28	-22	-8
9,0	-14	-20	-8,8818E-13	10,2	-51	-55	-65,7142857	10,2	-35	-35	-37,1428571
9,2	-18	-20	0	10,4	-60	-45	50	10,4	-42	-35	1,56319E-12
9,4	-23	-25	-25	10,6	-83	-115	-350	10,6	-51	-45	-50
9,6	-28	-25	-6,6613E-12	10,8	-128	-225	-550	10,8	-60	-45	2,02505E-12
9,8	-34	-30	-25	11,0	-158	-150	375	11,0	-72	-60	-75
10,0	-43	-45	-75	11,2	-176	-90	300	11,2	-103	-155	-475
10,5	-81	-76	-88,5714286	11,4	-191	-75	75	11,4	-138	-175	-100
11,0	-182	-202	-252	11,6	-201	-50	125	11,6	-155	-85	450
12,0	-218	-36	221,3333333	11,8	-206	-25	125	11,8	-168	-65	100
13,0	-232	-14	22	12,0	-212	-30	-25	12,0	-180	-60	25
14,0	-241	-9	5	13,0	-228	-16	23,33333333	13,0	-210	-30	50
15,0	-247	-6	3	14,0	-238	-10	6	14,0	-225	-15	15
16,0	-252	-5	1	15,0	-245	-7	3	15,0	-235	-10	5
17,0	-256	-4	1	16,0	-251	-6	1	16,0	-241	-6	4
18,0	-260	-4	0	17,0	-255	-4	2	17,0	-246	-5	1
19,0	-263	-3	1	18,0	-258	-3	1	18,0	-250	-4	1
20,0	-266	-3	0	19,0	-261	-3	0	19,0	-254	-4	0
				20,0	-265	-4	-1	20,0	-257	-3	1

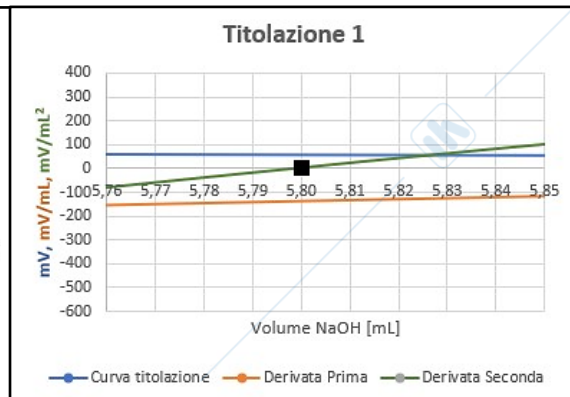
Tabella 3 – Volumi di NaOH con i corrispondenti mV e con derivata prima e derivata seconda

Per questa titolazione potenziometrica è stato utilizzato il metodo della **Derivata Seconda** per realizzare la curva di titolazione dalla quale **interpolare i punti equivalenti** (derivata seconda nella Tabella 3). Ad esempio per la prima titolazione:

### CURVA DI TITOLAZIONE

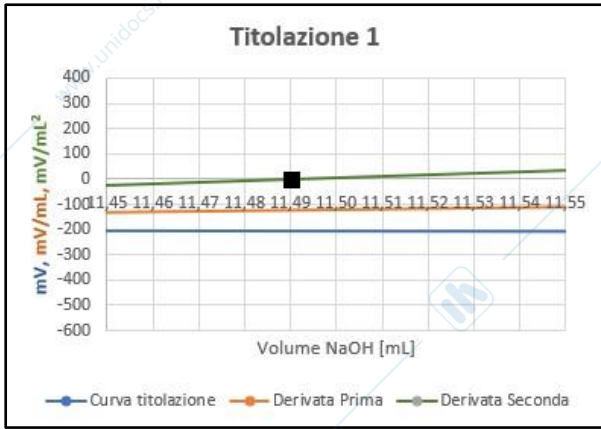


### PRIMO PUNTO EQUIVALENTE (5,80 mL)



**SECONDO PUNTO EQUIVALENTE (11,49 mL)**

**DATI OTTENUTI DALLE TRE TITOLAZIONI**



Titolazione 1	mL NaOH 1° punto =	5,80	N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1° p =	0,027
	mL NaOH 2° punto =	11,49	N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2° p =	0,027
Titolazione 2	mL NaOH 1° punto =	5,31	N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1° p =	0,025
	mL NaOH 2° punto =	10,91	N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2° p =	0,026
Titolazione 3	mL NaOH 1° punto =	5,42	N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1° p =	0,025
	mL NaOH 2° punto =	11,44	N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2° p =	0,027

Con i dati interpolati dalla curva di titolazione è stato calcolato l'intervallo di confidenza della % (V/V) dell'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> commerciale **al primo punto** delle tre titolazioni e quello **al secondo punto** delle tre titolazioni. Con t di Student per [α=0,05; **gradi di libertà**=3-1], la deviazione standard campionaria di entrambi gli intervalli è stata divisa per la **radice quadrata del numero di misure effettuate** (3) ottenendo **gli intervalli di confidenza al 95% della % (V/V) media dell'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> commerciale per ciascuno dei due punti con 3 misure:**

**PRIMO PUNTO: (88 ± 10) % (V/V)**

n	v	s <sub>c</sub> N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
3	2	0,001208653
α <sub>scesto</sub>	t <sub>tab, α scesto</sub>	σ N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
0,05	4,30	0,000697816

**SECONDO PUNTO: (90 ± 6) % (V/V)**

n	v	s <sub>c</sub> N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
3	2	0,000755477
α <sub>scesto</sub>	t <sub>tab, α scesto</sub>	σ N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
0,05	4,30	0,000436175

Successivamente è stato fatto un **F-test a due code** per **confrontare le varianze** dei due metodi usati per determinare la concentrazione media dell'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> commerciale, dalla quale osserviamo che **non c'è differenza significativa tra le due varianze** in quanto  $F_{\alpha, v_1, v_2}$  (per [α/2=0,025; v<sub>1</sub>=2; v<sub>2</sub>=2]) > F<sub>oss</sub>.

Siccome le varianze non sono significativamente diverse sono stati **confrontati i due valori sperimentali dei due intervalli con un t-test** in cui:

$$t_{oss} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

In cui s<sup>2</sup> è la radice quadrata della varianza pooled:  $s^2 = \frac{v_1 \sigma_1^2 + v_2 \sigma_2^2}{v_1 + v_2}$

v = v<sub>1</sub> + v<sub>2</sub> sono i **gradi di libertà del problema**

t<sub>tab</sub> di Student determinata per [α=0,05; **gradi di libertà** = v = 4]

Dal t-test risulta che **non c'è differenza significativa tra i due valori sperimentali** (t<sub>tab</sub> > t<sub>oss</sub>), allora si possono considerare le **sei misure come un'unica popolazione** e quindi è possibile determinare un intervallo di confidenza con sei misure ripetute.

È stata determinata una nuova  $t$  di Student per  $[\alpha=0,05; \text{gradi di libertà}=6-1]$ , poi sono state calcolate la media e la deviazione standard campionaria delle sei misure.

La deviazione standard campionaria è stata divisa per la **radice quadrata del numero di misure effettuate** (6) ottenendo **l'intervallo di confidenza al 95% della %(V/V) media dell'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> commerciale con 6 misure**:

**(89 ± 3) %(V/V), che considera solo errori statistici**

$n$	$\nu$	$s_c \text{ N H}_3\text{PO}_4$
6	5	0,000961605
$\alpha_{\text{scelto}}$	$t_{\text{tab. al scelto}}$	$\sigma \text{ N media H}_3\text{PO}_4$
0,05	2,57	0,000392574

## DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ACIDO FOSFORICO (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) CON MISURA DEL pH

Dopo aver **tarato il pHmetro** è stato misurato il **pH della soluzione** circa 0,025 M di acido fosforico, che è risultato pari a **2,04**.

Siccome la **seconda e la terza dissociazione non contribuiscono** molto all'aumento della concentrazione di H<sup>+</sup> e sono trascurabili rispetto alla prima dissociazione, i calcoli sono stati svolti considerando solo quest'ultima.

### DATI INIZIALI E DATI NOTI

pH =	2,04		
Ka1 =	7,08E-03 =>pKa1=	2,1	
Ka2 =	6,20E-08 =>pKa2 =	7,2	
Ka3 =	4,36E-13 =>pKa3 =	12,4	

Siccome dal **pH possiamo ricavare la concentrazione di [H<sup>+</sup>]** e le altre due dissociazioni sono trascurabili, per determinare la concentrazione di acido fosforico commerciale (**C**) basta applicare la seguente formula:

$$C = \frac{X^2 + K_{a1}X}{K_{a1}}, \text{ in cui } X = [H^+] \text{ e } K_{a1} = 7,08 \times 10^{-3} \text{ M}$$

PRIMA DISSOCIAZIONE		[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] ⇌	[H <sup>+</sup> ] +	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]
	conc iniziale	c	-	-
	variazione	-x	+x	+x
	conc equil	c-x	x	x
$x = [H^+]_1 = [H_2PO_4^-] =$		0,00912 M		
$c = [H_3PO_4] =$		0,021 M		
$\%V/V \text{ H}_3\text{PO}_4 \text{ comm.} =$		71 % (V/V)		

Con questo metodo la concentrazione di acido fosforico commerciale risulta **71% (V/V)**, molto diversa dalla **(89 ± 3) %(V/V)** determinata con l'altro metodo. Mentre la lontananza dal valore dichiarato dell'intervallo di confidenza al 95% della titolazione potenziometrica potrebbe semplicemente essere causata da qualche piccolo errore nei prelievi di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, quella del metodo che sfrutta il pH della soluzione è molto più ampio perché la mancanza di misure ripetute non rende molto affidabile, in quanto non è possibile stabilire un intervallo di confidenza. Infatti per ottenere 85% (V/V) basta un pH uguale a 1.99, vicino a quello ottenuto, quindi un prelavaggio dell'elettrodo con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e più misure ripetute lo renderebbero un metodo affidabile.