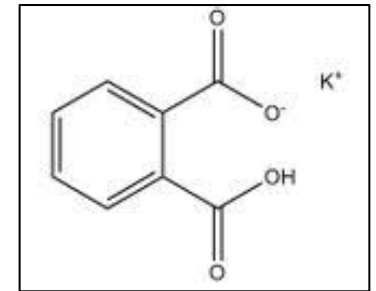


# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE su TITOLAZIONI - Testo

## Esercizio 1 ACIDO-BASE. Standardizzazione NaOH

Si deve standardizzare una soluz. di **NaOH** circa **0.1 M** da usare come titolante. A tale scopo si fa reagire la soluz. con quantità accuratamente pesate di **ftalato acido di potassio** (KHP) e si calcola la molarità esatta di NaOH ( $M_m$  KHP 204.233 g mol<sup>-1</sup>)



a. 0.8104 g di KHP reagiscono esattamente con 38.51 mL di NaOH x M.

**Calcolare la molarità  $x_1$  della soluzione**

b. Per avere un valore di concentrazione standard più preciso si ripete la procedura altre 3 volte: per ogni singola prova una quantità accuratamente pesata di standard primario viene sciolta e fatta reagire con NaOH fino a neutralizzazione. Le quantità misurate sperimentalmente di reagenti sono:

- Seconda prova: KHP 0.7987 g e NaOH 38.29 mL
- Terza prova: KHP 0.8365 g e NaOH 39.96 mL
- Quarta prova: KHP 0.8039 g e NaOH 38.29 mL

**Calcolare i valori sperimentali di molarità  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  risultanti per la soluzione di NaOH e la molarità media**

# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE su TITOLAZIONI - Testo

## Esercizio 2 REDOX. Titolazione con $\text{KMnO}_4$

1.456 g di un campione di una lega di composizione non nota sono disciolti in un acido e la soluzione è portata a volume a 100 mL.

Calcolare la % di ferro nel campione sapendo che la titolazione di un'aliquota di 20.00 mL della soluzione richiede (come media) 33.45 mL di una soluzione 0.01005 M di  $\text{KMnO}_4$

(si ricordi che il Fe reagisce con  $\text{MnO}_4^-$  in rapporto 5:1)

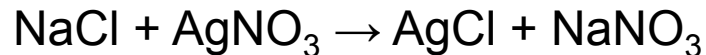
# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE su TITOLAZIONI - Testo

## Esercizio 3 PRECIPITAZIONE. Titolazione con $\text{AgNO}_3$

1.354 g di un campione di  $\text{NaNO}_3$  contaminato con  $\text{NaCl}$  sono disciolti in una piccola quantità di acqua e la soluzione è portata a volume a 100 mL in matraccio.

Per titolare il cloruro in 10.00 mL di soluzione, sono usati 35.70 mL di una soluzione 0.01021 M di  $\text{AgNO}_3$ .

Calcolare la purezza percentuale del campione ricordando che:



$$M_m \text{ NaCl} = 58.33 \text{ g/mol}$$

# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE su TITOLAZIONI - Testo

## Esercizio 4 COMPLESSOMETRIA. Titolazione con EDTA

In ogni punto della titolazione possiamo calcolare il valore di pM ( $= -\log[M_{n+}]$ ).

Si consideri per esempio la titolazione di 50.0 mL di una soluzione 0.0050 M di  $\text{Ca}^{2+}$  con una soluzione di EDTA 0.0100 M EDTA a pH = 10.

Calcolare il pM nei seguenti casi:

- a) Prima dell'aggiunta dell'EDTA
- b) Dopo l'aggiunta di 10.0 mL di EDTA
- c) Al punto equivalente, sapendo che a pH 10,  $\alpha_Y = 0.36$  e  $K'_{\text{CaY}} = 0.36 \times K_{\text{CaY}} = 1.8 \times 10^{10}$
- d) Dopo l'aggiunta di 50 mL di EDTA

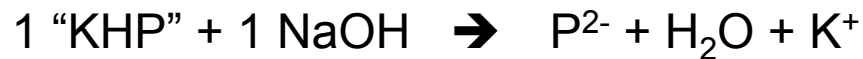
e “disegnare” una possibile curva di titolazione sulla base dei calcoli di sopra

# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE SU TITOLAZ. - **Svolgimento**

## Esercizio 1 ACIDO-BASE. Standardizzazione NaOH

### Svolgimento

a. Si ricorda che lo ftalato acido di potassio è un sale, forma anfotera dell'acido ftalico (diprotico). In presenza di una base forte si comporta quindi come un acido monoprotico a dare lo ione ftalato secondo la reazione:



Quindi:

$$\frac{\text{Massa std primario}}{M_m \text{ (std primario)}} = \text{mol}_{\text{std primario}} = \frac{1}{1} \text{ mol}_{\text{titolante}} = 3.968017 \text{ mmol}_{\text{NaOH}}$$

$$\frac{\text{mmol}_{\text{NaOH}}}{\text{mL}_{\text{NaOH}}} = X_1 = 0.1030 \text{ M}$$

# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE SU TITOLAZ. - **Svolgimento**

## ...ancora **Esercizio 1 ACIDO-BASE. Standardizzazione NaOH**

b. Analogamente al punto a. otteniamo:

$$x_1 = 0.103039 \text{ M} \quad x_2 = 0.102134 \text{ M} \quad x_3 = 0.102498 \text{ M} \quad x_4 = 0.102799 \text{ M}$$

**Media: NaOH 0.1026 M**

Nota: nessuno dei valori calcolati è il valore “vero” ma il risultato medio di più misure è più preciso (riproducibile) e affidabile del risultato di una singola misura.

# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE SU TITOLAZ. - **Svolgimento**

## **Esercizio 2 REDOX. Titolazione con $\text{KMnO}_4$**

### Svolgimento

33.45 mL di una soluzione 0.01005 M di  $\text{KMnO}_4$  contengono:

$$0.03345 \text{ L} \times 0.01005 \text{ M} = 3.362 \times 10^{-4} \text{ moli di titolante}$$

Il Fe reagisce con  $\text{MnO}_4^-$  in rapporto 5:1, quindi un'aliquota di 20.00 mL contiene:

$$5 \times 3.362 \times 10^{-4} = 1.681 \times 10^{-3} \text{ mol di Fe}$$

Poiché nella soluzione diluita ci sono esattamente 5 aliquote (100.00 mL vs. 20.00 mL), la quantità di Fe nel campione è:

$$5 \times 1.681 \times 10^{-3} = 8.404 \times 10^{-3} \text{ moli,}$$

$$\text{e quindi in massa si ha: } 55.854 \text{ g/mol} \times 8.404 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.4693 \text{ g}$$

Questo significa che **nel campione della lega c'è una percentuale di ferro di:**

$$0.4693 \text{ g}/1.456 \text{ g} \times 100\% = \mathbf{32.23\%}$$

# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE SU TITOLAZ. - **Svolgimento**

## **Esercizio 3 PRECIPITAZIONE. Titolazione con $\text{AgNO}_3$**

### Svolgimento

Il cloruro reagisce con il nitrato di Ag in rapporto in 1:1 ratio.

Questo significa che 10.00 mL di una soluzione di cloruri contengono

$35.70 \times 0.01021 = 0.3645$  **mmol** di cloruri

Il volume del campione originale è 10 volte più grande quindi contiene:

3.645 mmol  $\rightarrow$  0.2130 g di  $\text{Cl}^-$  (essendo la massa molare di NaCl 58.33 g/mol).

Per trovare la **percentuale in peso nel campione** originale si divide la quantità di NaCl trovata per la massa totale del campione e quindi:

$0.2130 \text{ g} \times 100\% / 1.354 \text{ g} = 15.73\%$  NaCl in peso

e  $100\% - 15.73\% = 84.27\%$  di  $\text{NaNO}_3$

(assumendo che non ci siano altre impurezze)



# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE SU TITOLAZ. - **Svolgimento**

## **Esercizio 4 COMPLESSOMETRIA. Titolazione con EDTA**

### Svolgimento

a) Prima dell'aggiunta di EDTA,  $[Ca^{2+}] = 0.0050 \text{ M}$  e  **$pCa = -\log 0.0050 = 2.30$**

b) Dopo l'aggiunta di 10 mL, un po' della soluzione di  $Ca^{2+}$  avrà reagito con EDTA e dobbiamo trovare il nuovo valore di  $[Ca^{2+}]$ .

Troviamo prima le mol rimanenti di  $Ca^{2+}$  dopo la complessazione con EDTA

$$\begin{array}{l} \text{mol totali di } Ca^{2+} \quad \quad \quad \text{mol di } Ca^{2+} \text{ che hanno reagito con EDTA} \\ \text{mol } Ca^{2+} = \overbrace{0.0050 \text{ M} \times 0.050 \text{ L}} - \overbrace{0.01 \text{ M} \times 0.01 \text{ L}} = \\ \text{mol } Ca^{2+} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{array}$$

Si divide quindi il numero di mol per il nuovo volume per trovare la molarità

Il "nuovo" volume è  $50.0 + 10.0 = 60.0 \text{ mL}$

e quindi  **$[Ca^{2+}] = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0.06 \text{ L} = 25 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 0.0025 \text{ M}$**  e quindi  **$pCa = 2.6$** .

# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE SU TITOLAZ. - **Svolgimento**

## ...ancora su **Esercizio 4 COMPLESSOMETRIA. Titolazione con EDTA**

### Svolgimento

c) Al punto equivalente sono state aggiunte  $2.50 \times 10^{-4}$  mol of EDTA ( $0.0050 \text{ M} \times 0.050 \text{ L}$ )

Quindi  $V_{\text{equivalente}} = 2.50 \times 10^{-4} \text{ mol} / 0.01 \text{ M} = 0.025 \text{ L} = 25 \text{ mL} \Rightarrow V_{\text{finale}} = 75 \text{ mL}$

A questo punto tutto il  $\text{Ca}^{2+}$  è stato consumato. Si ricordi che la reazione di complessazione è un equilibrio e che una parte (una piccola quantità, in realtà) del  $\text{CaY}^{2-}$  si dissocia per dare  $\text{Ca}^{2+}$ .

$\text{Ca}^{2+}$  rimasto in soluzione è prodotto solo dalla dissociazione di  $\text{CaY}^{2-}$  che produce anche EDTA libero.

Poiché a pH 10,  $\alpha_Y = 0.36$  e  $K'_{\text{CaY}} = 0.36 \times K_{\text{CaY}} = 1.8 \times 10^{10}$  ( $K_{\text{CaY}} = 5.0 \times 10^{10}$ )

così che solo una parte molto piccola di  $\text{CaY}^{2-}$  si sarà dissociata e quindi:

$$[\text{CaY}^{2-}] = (2.5 \times 10^{-4} / 75 \text{ mL}) \times 1000 = \mathbf{3.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}$$

Usando l'espressione della  $K'_{\text{CaY}}$ :

Si trova:  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{2-}] = ([\text{CaY}^{2-}] / K'_{\text{CaY}})^2 = 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e **pCa = 6.37**

# ES. DA SVOLGERE A LEZIONE SU TITOLAZ. - **Svolgimento**

## ...ed **Esercizio 4 COMPLESSOMETRIA. Titolazione con EDTA**

d) Dopo il p.e. tutto  $\text{Ca}^{2+}$  è stato consumato per la complessazione e  $\text{Ca}^{2+}$  è prodotto esclusivamente dalla dissociazione di  $\text{CaY}^{2-}$ . In questo caso però abbiamo un eccesso di EDTA in soluzione e possiamo determinare la concentrazione di EDTA libero e  $[\text{CaY}^{2-}]$  dalle quantità stechiometriche.

Per esempio, **dopo l'aggiunta di 50.0 mL** (0.05 L) di soluzione di EDTA,

il volume totale è  $50.0 \text{ mL} + 50.0 \text{ mL} = 100.0 \text{ mL} = 0.1 \text{ L}$  e si ha:

$$[\text{CaY}^{2-}] = \text{mol di Ca}^{2+} \text{ totali} = (0.05 \text{ L} \times 0.005 \text{ M}) / 0.1 \text{ L} = \mathbf{2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}$$

$$\begin{aligned} [\text{Y}^{2-}] &= \text{mol EDTA in eccesso} = ((0.05 \text{ L} \times 0.01 \text{ M}) - (0.05 \text{ L} \times 0.005 \text{ M})) / 0.1 \text{ L} = \\ &= \mathbf{2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}} \end{aligned}$$

Ricordando l'equazione della  $K'_{\text{CaY}}$  e il suo valore =  $1.8 \times 10^{10}$ :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaY}^{2-}] / (K'_{\text{CaY}} \times [\text{Y}^{2-}])$$

$$= (2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} / (1.8 \times 10^{10} \times 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})) = 5.6 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1} \text{ e } \mathbf{pCa = 10.26}$$