

4 giugno 2010

Prova scritta di Chimica Analitica 1 con Laboratorio

1. Ad una soluzione di acido formico (150.0 mL, 0.15 mol/L, $pK_A = 3.30$) si aggiunge prima una soluzione di idrossido di sodio (40.0 mL, 0.40 mol/L) e poi una soluzione di acido cloridrico (10.0 mL, 0.40 mol/L).

Calcolate il pH della soluzione risultante.

SVOLGIMENTO

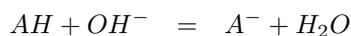
Dati:

$$\begin{aligned}V_{AH}^{\circ} & 150.0 \text{ mL} = 0.150 \text{ L} \\C_{AH}^{\circ} & 0.15 \text{ mol/L} \\pK_A & 3.30 \\V_{OH^-}^{\circ} & 40.0 \text{ mL} = 0.040 \text{ L} \\C_{OH^-}^{\circ} & 0.40 \text{ mol/L} \\V_{H^+}^{\circ} & 10.0 \text{ mL} = 0.010 \text{ L} \\C_{H^+}^{\circ} & 0.40 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

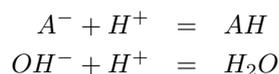
Altri simboli:

$$\begin{aligned}n_{AH}^{\circ} & \text{ numero di moli di acido formico} \\n_{OH^-}^{\circ} & \text{ numero di moli di idrossido di sodio} \\n_{H^+}^{\circ} & \text{ numero di moli di acido cloridrico}\end{aligned}$$

Nella prima parte dell'esperimento, gli ioni ossidrilici reagiscono con l'acido formico secondo:



Nella seconda parte (aggiunta della soluzione di acido cloridrico), gli ioni idrogeno reagiranno con gli ioni formiato prodotti in seguito alla prima aggiunta e/o gli ioni ossidrilici eventualmente non reagiti:



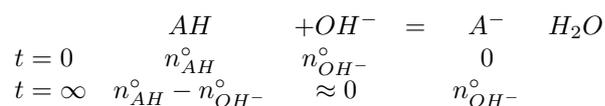
E' molto semplice rendersi conto che tutte e tre le reazioni mostrate sono molto spostate verso destra e quindi si possono assumere complete. Allora, conviene considerare il numero di moli dei vari partecipanti invece che le loro concentrazioni.

Visto che consideriamo le reazioni complete, dobbiamo valutare il reagente limitante in ciascuna.

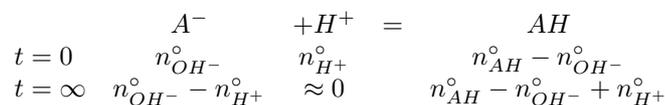
Per i numeri di moli dei vari reagenti si ha:

$$\begin{aligned}
 n_{AH}^{\circ} &= V_{AH}^{\circ} C_{AH}^{\circ} \\
 &= 0.150 \times 0.15 \\
 &= 0.0225 \text{ mol} \\
 n_{OH^-}^{\circ} &= V_{OH^-}^{\circ} C_{OH^-}^{\circ} \\
 &= 0.040 \times 0.40 \\
 &= 0.016 \text{ mol} \\
 n_{H^+}^{\circ} &= V_{H^+}^{\circ} C_{H^+}^{\circ} \\
 &= 0.010 \times 0.40 \\
 &= 0.004 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Alla luce di quanto appena trovato, per la prima aggiunta si avra':



e per la seconda aggiunta:



In definitiva, la soluzione finale contiene quantita' apprezzabili di AH e A^- ed e' quindi una soluzione tampone. Il pH e' immediatamente calcolato con l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\begin{aligned}
 pH &= pK_A - \log \frac{n_{AH}}{n_{A^-}} \\
 &= pK_A - \log \frac{n_{AH}^{\circ} - n_{OH^-}^{\circ} + n_{H^+}^{\circ}}{n_{OH^-}^{\circ} - n_{H^+}^{\circ}} \\
 &= 3.30 - \log \frac{0.0225 - 0.016 + 0.004}{0.016 - 0.004} \\
 &= 3.36
 \end{aligned}$$

2. In un recipiente contenente 10.0 L di H_2O si aggiungono $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ di $BaSO_4$ ($K_{SP} = 1.3 \times 10^{-10}$, massa molare: 233.390 g/mol).

Calcolate la massa in grammi del sale che resta indisciolto.

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{aligned}K_{SP} & 1.3 \times 10^{-10} \\V^\circ & 10.0 \text{ L} \\n^\circ & 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \\M_{BaSO_4} & 233.390 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Altri simboli:

$$\begin{aligned}G^\circ & \text{ massa di } BaSO_4 \text{ iniziale in } g \\G_{DISCIOLTO} & \text{ massa di } BaSO_4 \text{ che passa in soluzione, in } g \\G_{INDISCIOLTO} & \text{ massa di } BaSO_4 \text{ che resta indisciolti, in } g \\n_{DISCIOLTO} & \text{ numero di moli di } BaSO_4 \text{ che passa in soluzione} \\S & \text{ solubilita' di } BaSO_4 \text{ in } mol/L\end{aligned}$$

Cominciamo a scrivere un banale bilancio di massa:

$$G_{INDISCIOLTO} = G^\circ - G_{DISCIOLTO}$$

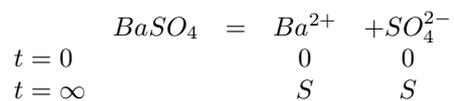
Esprimiamo le masse in funzione del numero di moli e della massa molare:

$$\begin{aligned}& = n^\circ M_{BaSO_4} - n_{DISCIOLTO} M_{BaSO_4} \\& = M_{BaSO_4} (n^\circ - n_{DISCIOLTO})\end{aligned}$$

Il numero di moli di sale disciolto e' facilmente espresso in funzione della solubilita' e del volume:

$$= M_{BaSO_4} (n^\circ - SV^\circ)$$

Infine, la solubilita' si ricava da:



$$\begin{aligned}K_{SP} & = S^2 \\S & = \sqrt{K_{SP}}\end{aligned}$$

Quindi:

$$\begin{aligned} &= M_{BaSO_4} \left(n^\circ - \sqrt{K_{SP}} V^\circ \right) \\ &= 233.390 \times \left(1.0 \times 10^{-3} - \sqrt{1.3 \times 10^{-10}} \times 10.0 \right) \\ &= 0.207 \text{ g} \end{aligned}$$

3. Scrivete le equazioni per il bilancio di massa e carica per una soluzione saturata con CaF_2 in cui sia presente una concentrazione iniziale C_{NaF}° di NaF .

Non trascurate la ionizzazione basica dello ione fluoruro.

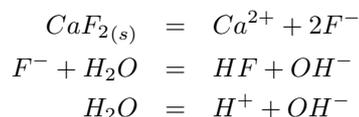
SVOLGIMENTO

Simboli utilizzati:

C_{NaF}° concentrazione iniziale di NaF
 $[F^-]_{da\ CaF_2}$ concentrazione di ioni fluoruro provenienti dalla dissoluzione di CaF_2 in mol/L

Innanzitutto NaF sarà completamente ionizzato.

Inoltre si dovranno considerare i seguenti tre equilibri:



Il bilancio di carica è immediato:

$$C_{NaF}^\circ + [H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [F^-]$$

(Notate che C_{NaF}° è il contributo alla carica positiva della soluzione degli ioni Na^+ che provengono dalla completa ionizzazione del fluoruro di sodio: cioè: $[Na^+] = C_{NaF}^\circ$)

Per il bilancio di massa si può ragionare come segue.

La concentrazione di ioni fluoruro introdotta in soluzione come NaF si ripartisce fra le concentrazioni di equilibrio di F^- e HF . Tuttavia, la somma di queste due ultime concentrazioni contiene anche gli ioni fluoruro provenienti dalla dissoluzione di CaF_2 . Quindi dovrà essere:

$$C_{NaF}^{\circ} = [F^{-}] + [HF] - [F^{-}]_{da\ CaF_2}$$

Chiaramente, siccome gli ioni calcio prodotti dalla dissoluzione di CaF_2 non subiscono alcun processo successivo, si ha:

$$[F^{-}]_{da\ CaF_2} = 2 [Ca^{2+}]$$

e l'espressione finale per il bilancio di massa e':

$$C_{NaF}^{\circ} = [F^{-}] + [HF] - 2 [Ca^{2+}]$$

4. Una semicella all'equilibrio a 298 K contiene le seguenti specie chimiche nelle concentrazioni date:

$$\begin{array}{ll} Ce^{4+} & 0.123\ mol/L \\ Ce^{3+} & 0.097\ mol/L \\ Fe^{3+} & 0.231\ mol/L \end{array}$$

Sapendo che:

$$\begin{array}{ll} E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} & = 1.70\ V \\ E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} & = 0.771\ V \end{array}$$

determinate la concentrazione di equilibrio degli ioni Fe^{2+} nella semicella.

Costante di Faraday: $F = 96485\ C/mol$, costante universale dei gas: $R = 8.314\ J/(mol\ K)$.

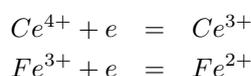
SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{array}{ll} \begin{array}{l} [Ce^{4+}] \\ [Ce^{3+}] \\ [Fe^{3+}] \end{array} & \begin{array}{l} 0.123\ mol/L \\ 0.097\ mol/L \\ 0.231\ mol/L \end{array} \\ E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} & 1.70\ V \\ E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} & 0.771\ V \\ T & 298\ K \\ R & 8.314\ J/(mol\ K) \\ F & 96485\ C/mol \end{array}$$

Siccome la semicella e' all'equilibrio, il potenziale elettrodoico calcolato con ciascuna delle due coppie redox deve essere lo stesso.

Quindi:



$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\begin{aligned} \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} &= E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} \\ \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} &= \frac{F}{RT} \left(E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} \right) \\ \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} &= \exp \left(\frac{F}{RT} \left(E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} \right) \right) \\ \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} &= \exp \left(-\frac{F}{RT} \left(E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} \right) \right) \\ [Fe^{2+}] &= [Fe^{3+}] \exp \left(-\frac{F}{RT} \left(E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} \right) \right) \\ &= 0.231 \times \exp \left(-\frac{96485}{8.314 \times 298} \left(1.70 + \frac{8.314 \times 298}{96485} \ln \frac{0.123}{0.097} - 0.771 \right) \right) \\ &= 3.54 \times 10^{-17} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

che e' un valore molto piccolo, come si poteva prevedere sulla base dei potenziali standard.

5. Una valutazione di massima della fattibilita' di una titolazione con *EDTA* consiste nel calcolare pM al 98% e 102% del volume di equivalenza: la titolazione viene giudicata fattibile se $\Delta pM = pM_{102\%} - pM_{98\%} \geq 2.0$.

Su questa base, valutate la fattibilita' della titolazione di una soluzione 0.01 mol/L di ioni calcio con *EDTA* 0.01 mol/L a $pH = 8.0$.

La costante di formazione del complesso CaY^{2-} (Y^{4-} e' la forma completamente deprotonata dell'*EDTA*) e': $K_F = 5.01 \times 10^{10}$.

La frazione di *EDTA* completamente deprotonato a $pH = 8.0$ e' $\alpha_{Y^{4-}} = 5.4 \times 10^{-3}$.

SVOLGIMENTO

Dati:

P_1	$98\% = 0.98$
P_2	$102\% = 1.02$
Δ_{MIN}	2
$C_{Ca^{2+}}^\circ$	0.01 mol/L
C_{EDTA}°	0.01 mol/L
K_F	5.01×10^{10}
$\alpha_{Y^{4-}}$	5.4×10^{-3}
pH	8

Altri simboli:

V	volume di soluzione titolante aggiunto in L
V_E	volume di equivalenza in L
V°	volume iniziale in L
$[Ca^{2+}]_{98\%}$	concentrazione molare di ioni calcio quando $V = P_1 V_E$
$[Ca^{2+}]_{102\%}$	concentrazione molare di ioni calcio quando $V = P_2 V_E$
K'	costante di formazione condizionale

Siccome la titolazione viene condotta in ambiente tamponato, la reazione fra titolante e analita puo' venire descritta dall'equazione:



dove Y^{4-} rappresenta il tetraanione dell' $EDTA$ ed $EDTA$ e' una specie chimica fittizia che rappresenta cumulativamente tutte le forme di $EDTA$ non complessate con lo ione metallico.

La reazione su scritta e' regolata dalla costante di formazione condizionale:

$$K' = K_F \alpha_{Y^{4-}}$$

Per calcolare ΔpM serve calcolare le concentrazioni di ione calcio nei due punti prescritti della titolazione.

Iniziamo con l'osservare che, siccome le concentrazioni di analita e titolante sono le stesse e la stechiometria e' 1 : 1, dovra' essere:

$$V_E = V^\circ$$

Per $V = P_1 V_E$ siamo prima del punto di equivalenza e quindi:

$$[Ca^{2+}]_{98\%} = C_{Ca^{2+}}^\circ \frac{V^\circ}{V^\circ + V} \left(1 - \frac{V}{V_E}\right)$$

$$\begin{aligned}
&= C_{Ca^{2+}}^{\circ} \frac{V^{\circ}}{V^{\circ} + P_1 V_E} \left(1 - \frac{P_1 V_E}{V_E}\right) \\
&= C_{Ca^{2+}}^{\circ} \frac{V^{\circ}}{V^{\circ} + P_1 V^{\circ}} (1 - P_1) \\
&= C_{Ca^{2+}}^{\circ} \frac{1}{1 + P_1} (1 - P_1) \\
&= C_{Ca^{2+}}^{\circ} \frac{1 - P_1}{1 + P_1}
\end{aligned}$$

Per $V = P_2 V_E$ siamo oltre il punto di equivalenza e quindi possiamo calcolare facilmente la concentrazione di *EDTA* in eccesso:

$$\begin{aligned}
[EDTA] &= C_{EDTA}^{\circ} \frac{V - V_E}{V^{\circ} + V} \\
&= C_{EDTA}^{\circ} \frac{P_2 V_E - V_E}{V^{\circ} + P_2 V_E} \\
&= C_{EDTA}^{\circ} \frac{P_2 V^{\circ} - V^{\circ}}{V^{\circ} + P_2 V^{\circ}} \\
&= C_{EDTA}^{\circ} \frac{P_2 - 1}{1 + P_2}
\end{aligned}$$

Per il calcolo della concentrazione di ioni calcio in queste condizioni, sfruttiamo la legge dell'azione di massa, in cui la concentrazione del complesso CaY^{2-} si può prendere uguale a quella iniziale degli ioni calcio, corretta per la diluizione, ovvero:

$$\begin{aligned}
[CaY^{2-}] &= \frac{C_{Ca^{2+}}^{\circ} V^{\circ}}{V^{\circ} + P_2 V_E} \\
&= \frac{C_{Ca^{2+}}^{\circ} V^{\circ}}{V^{\circ} + P_2 V^{\circ}} \\
&= \frac{C_{Ca^{2+}}^{\circ}}{1 + P_2}
\end{aligned}$$

Quindi:

$$\begin{aligned}
K' &= \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]_{102\%} [EDTA]} \\
[Ca^{2+}]_{102\%} &= \frac{[CaY^{2-}]}{K' [EDTA]} \\
&= \frac{\frac{C_{Ca^{2+}}^{\circ}}{1 + P_2}}{K' C_{EDTA}^{\circ} \frac{P_2 - 1}{1 + P_2}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{C_{Ca^{2+}}^{\circ}}{K' C_{EDTA}^{\circ} (P_2 - 1)} \\
&= \frac{C_{Ca^{2+}}^{\circ}}{K_F \alpha_{Y^{4-}} C_{EDTA}^{\circ} (P_2 - 1)}
\end{aligned}$$

Infine:

$$\begin{aligned}
\Delta pM &= -\log [Ca^{2+}]_{102\%} - \left(-\log [Ca^{2+}]_{98\%} \right) \\
&= -\log \left(\frac{C_{Ca^{2+}}^{\circ}}{K_F \alpha_{Y^{4-}} C_{EDTA}^{\circ} (P_2 - 1)} \right) - \left(-\log \left(C_{Ca^{2+}}^{\circ} \frac{1 - P_1}{1 + P_1} \right) \right) \\
&= -\log \left(\frac{0.01}{5.01 \times 10^{10} \times 5.4 \times 10^{-3} \times 0.01 (1.02 - 1)} \right) - \\
&\quad \left(-\log \left(0.01 \frac{1 - 0.98}{1 + 0.98} \right) \right) \\
&= 2.74
\end{aligned}$$

Siccome $\Delta pM > \Delta_{MIN}$, se ne conclude che la titolazione nelle condizioni date e' fattibile.

6. Un campione di una lozione antiprurito a base di calamina (un minerale contenete Zn^{2+} e Fe^{3+}) viene portato a secco e la sua massa e' 1.0620 g. Il solido viene dissolto in ambiente acido e diluito ad un volume di 250.0 mL.

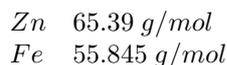
Una prima aliquota di 10.0 mL viene trattata con KF per mascherare gli ioni ferro; dopo aver aggiustato il pH a 10, gli ioni zinco vengono titolati con 35.6 mL di una soluzione 0.0143 mol/L di EDTA.

Una seconda aliquota di 50.0 mL viene tamponata e titolata con 2.19 mL di una soluzione 0.00287 mol/L di ZnY^{2-} (Y^{4-} e' la forma completamente deprotonata dell'EDTA). In questa titolazione, gli ioni ferro spostano gli ioni zinco dal complesso con l'EDTA:



Calcolate la percentuale in massa di zinco e ferro nella lozione.

Masse molari:



SVOLGIMENTO

Dati:

G	1.0620 g
V	250.0 mL = 0.250 L
V_1	10.0 mL = 0.010 L
V_{E_1}	35.6 mL = 0.0356 L
C_{EDTA}°	0.0143 mol/L
V_2	50.0 mL = 0.050 L
V_{E_2}	2.19 mL = 0.00219 L
$C_{ZnY^{2-}}^\circ$	0.00287 mol/L
M_{Zn}	65.39 g/mol
M_{Fe}	55.845 g/mol

Altri simboli:

P_{Zn}	la percentuale di Zn
P_{Fe}	la percentuale di Fe
G_{Zn}	la massa di Zn in g
G_{Fe}	la massa di Fe in g
n_{Zn}	il numero totale di moli di Zn
$n_{Zn,1}$	il numero di moli di Zn nel volume V_1
n_{EDTA}	il numero di moli di $EDTA$ nel volume V_{E_1}
n_{Fe}	il numero totale di moli di Fe
$n_{Fe,2}$	il numero di moli di Fe nel volume V_2
$n_{ZnY^{2-}}$	il numero di moli di ZnY^{2-} nel volume V_{E_2}

Per la percentuale di zinco si ha:

$$\begin{aligned}
 P_{Zn} &= 100 \frac{G_{Zn}}{G} \\
 &= 100 \frac{n_{Zn} M_{Zn}}{G} \\
 &= 100 \frac{\frac{n_{Zn,1}}{V_1} V M_{Zn}}{G} \quad \left(n_{Zn} = \frac{n_{Zn,1}}{V_1} V \right) \\
 &= 100 \frac{\frac{n_{EDTA}}{V_1} V M_{Zn}}{G} \quad (n_{Zn,1} = n_{EDTA}) \\
 &= 100 \frac{\frac{C_{EDTA}^\circ V_{E_1}}{V_1} V M_{Zn}}{G} \quad (n_{EDTA} = C_{EDTA}^\circ V_{E_1}) \\
 &= 100 \frac{\frac{0.0143 \times 0.0356}{0.010} 0.250 \times 65.39}{1.0620} \\
 &= 78.36\%
 \end{aligned}$$

In modo analogo:

$$P_{Fe} = 100 \frac{G_{Fe}}{G}$$

$$\begin{aligned}
&= 100 \frac{n_{Fe} M_{Fe}}{G} \\
&= 100 \frac{\frac{n_{Fe,2}}{V_2} V M_{Fe}}{G} \quad \left(n_{Fe} = \frac{n_{Fe,2}}{V_2} V \right) \\
&= 100 \frac{\frac{n_{ZnY^{2-}}}{V_2} V M_{Fe}}{G} \quad (n_{Fe,2} = n_{ZnY^{2-}}) \\
&= 100 \frac{\frac{C_{ZnY^{2-}}^{\circ} - V_{E2}}{V_2} V M_{Fe}}{G} \quad (n_{ZnY^{2-}} = C_{ZnY^{2-}}^{\circ} - V_{E2}) \\
&= 100 \frac{\frac{0.00287 \times 0.00219}{0.050} 0.250 \times 55.845}{1.0620} \\
&= 0.165\%
\end{aligned}$$

7. Un campione di 940.0 mg di un detergente viene portato in soluzione e tutto il fosforo (presente inizialmente come $Na_5P_3O_{10}$) viene precipitato come $MgNH_4PO_4$. Il precipitato viene convertito quantitativamente a $Mg_2P_2O_7$ per trattamento ad alta temperatura: la massa di $Mg_2P_2O_7$ finale e' 213.0 mg.

Calcolate la percentuale in massa di $Na_5P_3O_{10}$ nel detergente.

Masse molari:

$$\begin{array}{ll}
Na_5P_3O_{10} & 367.864 \text{ g/mol} \\
Mg_2P_2O_7 & 222.553 \text{ g/mol}
\end{array}$$

SVOLGIMENTO

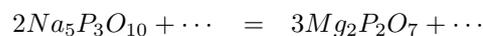
Dati:

$$\begin{array}{ll}
G & 940.0 \text{ mg} = 940.0 \times 10^{-3} \text{ g} \\
G_{Mg_2P_2O_7} & 213.0 \text{ mg} = 213.0 \times 10^{-3} \text{ g} \\
M_{Na_5P_3O_{10}} & 367.864 \text{ g/mol} \\
M_{Mg_2P_2O_7} & 222.553 \text{ g/mol}
\end{array}$$

Altri simboli:

$$\begin{array}{ll}
G_{Na_5P_3O_{10}} & \text{massa di } Na_5P_3O_{10} \text{ in } g \\
n_{Na_5P_3O_{10}} & \text{numero di moli di } Na_5P_3O_{10} \\
n_{Mg_2P_2O_7} & \text{numero di moli di } Mg_2P_2O_7 \\
P & \text{la percentuale in massa cercata}
\end{array}$$

Sapendo che tutto il composto $Na_5P_3O_{10}$ viene convertito in $Mg_2P_2O_7$, si deduce che rapporto fra il numero di moli di $Na_5P_3O_{10}$ inizialmente presente nel campione e quello di $Mg_2P_2O_7$ pesato deve essere (2 : 3), cioe': da 2 mol di $Na_5P_3O_{10}$ si ottengono 3 mol di $Mg_2P_2O_7$:



Allora, cominciamo a scrivere la definizione di cio' che stiamo cercando:

$$P = 100 \times \frac{G_{Na_5P_3O_{10}}}{G}$$

Esprimiamo la massa di $Na_5P_3O_{10}$ in funzione del numero di moli e della massa molare:

$$= 100 \times \frac{n_{Na_5P_3O_{10}} M_{Na_5P_3O_{10}}}{G}$$

Dal rapporto stechiometrico sopra riportato segue:

$$= 100 \times \frac{\frac{2}{3} n_{Mg_2P_2O_7} M_{Na_5P_3O_{10}}}{G}$$

Infine, non resta che esprimere il numero di moli di $Mg_2P_2O_7$ in funzione di massa e massa molare:

$$\begin{aligned} &= 100 \times \frac{\frac{2}{3} \frac{G_{Mg_2P_2O_7}}{M_{Mg_2P_2O_7}} M_{Na_5P_3O_{10}}}{G} \\ &= 100 \times \frac{\frac{2}{3} \frac{213.0 \times 10^{-3}}{222.553} \times 367.864}{940.0 \times 10^{-3}} \\ &= 24.97\% \end{aligned}$$

8. Una soluzione 0.1 mol/L di acido ascorbico ($K_A = 9.0 \times 10^{-5}$) viene titolata con una soluzione di idrossido di sodio della stessa concentrazione.

Si usa come indicatore la timolftaleina e si percepisce il viraggio della soluzione quando $pH = 9.6$.

Calcolate l'errore percentuale commesso sul volume di equivalenza.

Costante di autoionizzazione dell'acqua: $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$.

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{array}{ll} C^\circ & 0.1 \text{ mol/L} \\ K_A & 9.0 \times 10^{-5} \\ pH & 9.6 \\ K_W & 1.0 \times 10^{-14} \end{array}$$

Altri simboli:

V°	volume iniziale della soluzione di acido ascorbico in L
V_E	volume di equivalenza in L
V	volume in L di soluzione titolante aggiunto al momento del viraggio
pH_E	pH al punto di equivalenza
pOH_E	pOH al punto di equivalenza
$[OH^-]_E$	concentrazione molare di ioni OH^- al punto di equivalenza
K_B	costante di ionizzazione basica della base coniugata dell'acido ascorbico

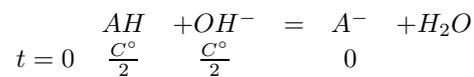
Prima di tutto dobbiamo capire se l'errore e' in eccesso o in difetto. Quindi dobbiamo valutare il pH al punto di equivalenza.

Osserviamo preventivamente che, essendo la concentrazione del titolante e dell'analita la stessa, si avra':

$$V_E = V^\circ$$

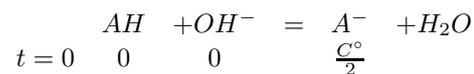
e la concentrazione iniziale di analita e titolante al punto di equivalenza sara' pari a $C^\circ/2$.

Quindi, per il calcolo del pH al punto di equivalenza, si dovra' risolvere il seguente problema:



dove abbiamo indicato con AH l'acido ascorbico per comodita'.

Conviene sfruttare la proprieta' (vista durante il corso) delle condizioni iniziali equivalenti e spostare idealmente la reazione completamente verso destra:



In tal modo, il problema diventa quello di determinare il pH di una soluzione contenente la base debole A^- in concentrazione iniziale $C^\circ/2$. Durante il corso si e' ricavata la soluzione di questo semplice problema:

$$\begin{aligned} [OH^-]_E &= \sqrt{K_B \frac{C^\circ}{2}} \\ &= \sqrt{\frac{K_W}{K_A} \frac{C^\circ}{2}} \\ pH_E &= pK_W - pOH_E \\ &= -\log K_W - (-\log [OH^-]_E) \\ &= -\log K_W - \left(-\log \sqrt{\frac{K_W}{K_A} \frac{C^\circ}{2}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\log 1.0 \times 10^{-14} - \left(-\log \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{9.0 \times 10^{-5}} \frac{0.1}{2}} \right) \\
&= 8.37
\end{aligned}$$

Da cio' si deduce che l'errore commesso sara' per eccesso: cioe', a $pH = 9.6$ la titolazione e' oltre il punto di equivalenza.

Allora l'errore percentuale E si ricava dall'espressione che fornisce la concentrazione del titolante in eccesso (gli ioni OH^-) dopo il punto di equivalenza.

$$[OH^-] = C^\circ \frac{V - V_E}{V^\circ + V}$$

Al secondo membro sommiamo e sottraiamo $V_E (= V^\circ)$ al denominatore:

$$\begin{aligned}
C^\circ \frac{V - V_E}{V^\circ + V - V_E + V^\circ} &= [OH^-] \\
\frac{V - V_E}{2V^\circ + V - V_E} &= \frac{1}{C^\circ} [OH^-] \\
\frac{V - V_E}{2V^\circ + V - V_E} &= \frac{1}{C^\circ} \frac{K_W}{10^{(-pH)}}
\end{aligned}$$

Ora moltiplichiamo numeratore e denominatore al primo membro per $100/V_E (= 100/V^\circ)$ per ottenere l'espressione dell'errore percentuale:

$$\begin{aligned}
\frac{100 \frac{V - V_E}{V_E}}{200 + 100 \frac{V - V_E}{V_E}} &= \frac{1}{C^\circ} \frac{K_W}{10^{(-pH)}} \\
\frac{E}{200 + E} &= \frac{1}{C^\circ} \frac{K_W}{10^{(-pH)}}
\end{aligned}$$

Infine, non resta che da isolare E :

$$\begin{aligned}
\frac{200 + E}{E} &= \frac{1}{\frac{1}{C^\circ} \frac{K_W}{10^{(-pH)}}} \\
\frac{200}{E} + 1 &= \frac{1}{\frac{1}{C^\circ} \frac{K_W}{10^{(-pH)}}} \\
\frac{200}{E} &= \frac{1}{\frac{1}{C^\circ} \frac{K_W}{10^{(-pH)}}} - 1 \\
\frac{E}{200} &= \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{C^\circ} \frac{K_W}{10^{(-pH)}}} - 1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E &= \frac{200}{\frac{1}{\frac{1}{C^\circ} \frac{K_W}{10^{(-pH)}}} - 1}} \\
&= \frac{200}{\frac{1}{\frac{1}{0.1} \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{(-9.6)}}} - 1}} \\
&= 0.080\%
\end{aligned}$$

9. La solubilita' del sale misto $MgNH_4PO_4$ in acqua a una certa temperatura e' $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$:



Calcolate la solubilita' di questo sale alla stessa temperatura in una soluzione 1.0 mol/L di NH_4Cl .

SVOLGIMENTO

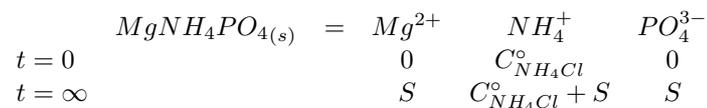
Dati:

$$\begin{aligned}
S^\circ &= 6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\
C_{NH_4Cl}^\circ &= 1.0 \text{ mol/L}
\end{aligned}$$

Altri simboli:

K_{SP} prodotto di solubilita' di $MgNH_4PO_4$

Detta S la solubilita' cercata, il problema si puo' trattare con il metodo della tabella:



$$K_{SP} = S(C_{NH_4Cl}^\circ + S)S$$

Si otterrebbe un'equazione di terzo grado. Tuttavia, considerando che la solubilita' in acqua pura e' 6.0×10^{-5} e che, pertanto, in presenza di NH_4Cl sara' ancora minore, si puo' assumere:

$$C_{NH_4Cl}^\circ + S \approx C_{NH_4Cl}^\circ$$

e quindi:

$$K_{SP} = S^2 (C_{NH_4Cl}^{\circ})$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{SP}}{C_{NH_4Cl}^{\circ}}}$$

Per trovare K_{SP} si sfrutta la conoscenza della solubilità in acqua pura. In tali condizioni dovrà essere:

$$K_{SP} = (S^{\circ})^3$$

e quindi:

$$S = \sqrt{\frac{(S^{\circ})^3}{C_{NH_4Cl}^{\circ}}}$$

$$= \sqrt{\frac{(6.0 \times 10^{-5})^3}{1.0}}$$

$$= 4.65 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

10. Calcolate il pH al secondo punto di equivalenza di una titolazione di acido maleico 0.1 mol/L con $NaOH$ 0.2 mol/L

Per l'acido maleico si ha: $K_{AAH_2} = 1.2 \times 10^{-2}$, $K_{AAH^-} = 5.96 \times 10^{-7}$.

Costante di autoionizzazione dell'acqua: $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$.

SVOLGIMENTO

Dati:

$$C_{AH_2}^{\circ} \quad 0.1 \text{ mol/L}$$

$$C_{OH^-}^{\circ} \quad 0.2 \text{ mol/L}$$

$$K_{AAH_2} \quad 1.2 \times 10^{-2}$$

$$K_{AAH^-} \quad 5.96 \times 10^{-7}$$

$$K_W \quad 1.0 \times 10^{-14}$$

Altri simboli:

$$C^* \quad \text{concentrazione di acido maleico al secondo punto di equivalenza in mol/L}$$

$$V^{\circ} \quad \text{volume iniziale della soluzione da titolare in L}$$

$$V_{E_2} \quad \text{secondo volume di equivalenza in L}$$

$$K_{B_{A^{2-}}} \quad \text{costante di ionizzazione basica di } A^{2-}$$

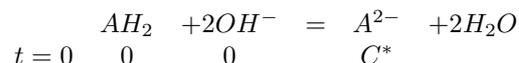
$$K_{B_{AH^-}} \quad \text{costante di ionizzazione basica di } AH^-$$

Per definizione, al secondo punto di equivalenza della titolazione la concentrazione iniziale dell'acido maleico (che indichiamo con AH_2 per sem-

plicita') e degli ioni ossidrilici sono in rapporto 1 : 2. In pratica, il sistema e' descritto dalle seguenti condizioni iniziali:



Per il calcolo del pH e' conveniente sfruttare la proprieta' delle condizioni iniziali equivalenti spostando idelamente la reazione su scritta completamente a destra:



In tal modo, il problema diventa quello del calcolo del pH per una soluzione contenente una concentrazione iniziale C^* di una base debole diprotica con costanti di ionizzazione basica:

$$\begin{aligned} K_{B_{A^{2-}}} &= \frac{K_W}{K_{A_{AH^-}}} \\ K_{B_{AH^-}} &= \frac{K_W}{K_{A_{AH_2}}} \end{aligned}$$

Si vede immediatamente che:

$$K_{B_{A^{2-}}} \gg K_{B_{AH^-}}$$

e quindi si puo' trascurare la seconda ionizzazione basica rispetto alla prima (oltre che, naturalmente, l'autoionizzazione dell'acqua).

In definitiva, si puo' applicare la formula ricavata durante il corso per la ionizzazione basica di una base debole monoprotica con costante di ionizzazione $K_{B_{A^{2-}}}$:

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \sqrt{K_{B_{A^{2-}}} C^*} \\ &= \sqrt{\frac{K_W}{K_{A_{AH^-}}} C^*} \end{aligned}$$

Per trovare C^* :

$$C^* = \frac{C_{AH_2}^0 V^0}{V^0 + V_{E_2}}$$

e per trovare V_{E_2} :

$$2C_{AH_2}^{\circ} V^{\circ} = C_{OH^-}^{\circ} V_{E_2}$$

$$V_{E_2} = \frac{2C_{AH_2}^{\circ} V^{\circ}}{C_{OH^-}^{\circ}}$$

Sostituendo all'indietro:

$$C^* = \frac{C_{AH_2}^{\circ} V^{\circ}}{V^{\circ} + V_{E_2}}$$

$$= \frac{C_{AH_2}^{\circ} V^{\circ}}{V^{\circ} + \frac{2C_{AH_2}^{\circ} V^{\circ}}{C_{OH^-}^{\circ}}}$$

$$= \frac{C_{AH_2}^{\circ}}{1 + \frac{2C_{AH_2}^{\circ}}{C_{OH^-}^{\circ}}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_{A_{AH^-}}} C^*}$$

$$= \sqrt{\frac{K_W}{K_{A_{AH^-}}} \frac{C_{AH_2}^{\circ}}{1 + \frac{2C_{AH_2}^{\circ}}{C_{OH^-}^{\circ}}}}$$

$$pOH = -\log \sqrt{\frac{K_W}{K_{A_{AH^-}}} \frac{C_{AH_2}^{\circ}}{1 + \frac{2C_{AH_2}^{\circ}}{C_{OH^-}^{\circ}}}}$$

$$pH = pK_W - pOH$$

$$= pK_W - \left(-\log \sqrt{\frac{K_W}{K_{A_{AH^-}}} \frac{C_{AH_2}^{\circ}}{1 + \frac{2C_{AH_2}^{\circ}}{C_{OH^-}^{\circ}}}} \right)$$

$$= 14 - \left(-\log \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.96 \times 10^{-7}} \frac{0.1}{1 + \frac{2 \times 0.1}{0.2}}} \right)$$

$$= 9.46$$

Il risultato ottenuto e' ragionevole e giustifica le approssimazioni assunte per ricavarlo.