

30 giugno 2010

Prova scritta di Chimica Analitica 1 con Laboratorio

1. Una soluzione acquosa all'8 % in massa di $Fe(NO_3)_3$ ha una densità di 1.062 g/mL .

Calcolate:

- (a) la concentrazione molare formale di $Fe(NO_3)_3$
- (b) la concentrazione molare di ioni nitrato
- (c) la massa in grammi di $Fe(NO_3)_3$ contenuta in 1.00 L di soluzione

Massa molare di $Fe(NO_3)_3$: 241.860 g/mol .

SVOLGIMENTO

Dati:

P	8 %
d	$1.062 \text{ g/mL} = 1.062 \text{ kg/L}$
$M_{Fe(NO_3)_3}$	241.860 g/mol
V°	1.0 L

Altri simboli:

$C_{Fe(NO_3)_3}$	la concentrazione molare formale cercata
$C_{NO_3^-}$	la concentrazione molare di ioni NO_3^-
V	il volume della soluzione in L
G^{kg}	massa della soluzione in kg
G^g	massa della soluzione in g
$G_{Fe(NO_3)_3}$	massa di $Fe(NO_3)_3$ in g
$n_{Fe(NO_3)_3}$	numero di moli di $Fe(NO_3)_3$
G_o^{kg}	massa in kg di 1.0 L di soluzione
G_o^g	massa in g di 1.0 L di soluzione

Per trovare la concentrazione formale di $Fe(NO_3)_3$ partiamo dalla definizione:

$$C_{Fe(NO_3)_3} = \frac{n_{Fe(NO_3)_3}}{V}$$

Esprimiamo il numero di moli in funzione della massa in g e il volume della soluzione in funzione della densità e della sua massa in kg :

$$= \frac{\frac{G_{Fe(NO_3)_3}}{M_{Fe(NO_3)_3}}}{G^{kg} \frac{1}{d}}$$

Esprimiamo la massa in kg in funzione della massa in g :

$$= \frac{G_{Fe(NO_3)_3}}{M_{Fe(NO_3)_3}} = \frac{G^g \frac{1}{d}}{10^{-3} G^g \frac{1}{d}}$$

Ora e' sufficiente riarrangiare l'espressione per poter riconoscere la percentuale in massa data dal problema:

$$\begin{aligned} &= 10^3 \frac{G_{Fe(NO_3)_3}}{G^g} \frac{d}{M_{Fe(NO_3)_3}} \\ &= 10 \times 10^2 \frac{G_{Fe(NO_3)_3}}{G^g} \frac{d}{M_{Fe(NO_3)_3}} \\ &= 10 \times P \frac{d}{M_{Fe(NO_3)_3}} \\ &= 10 \times 8 \frac{1.062}{241.860} \\ &= 0.35 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Ovviamente, data la stechiometria del sale, si avra':

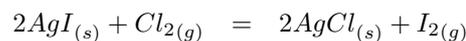
$$\begin{aligned} C_{NO_3^-} &= 3 \times C_{Fe(NO_3)_3} \\ &= 3 \times 10 \times P \frac{d}{M_{Fe(NO_3)_3}} \\ &= 3 \times 10 \times 8 \frac{1.062}{241.860} \\ &= 1.05 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Infine, per la terza domanda:

$$\begin{aligned} G_{Fe(NO_3)_3} &= P 10^{-2} G_o^g \\ &= P 10^{-2} G_o^{kg} 10^3 \\ &= P 10^{-2} V^\circ d 10^3 \\ &= 8 \times 10^{-2} \times 1.0 \times 1.062 \times 10^3 \\ &= 84.96 \text{ g} \end{aligned}$$

2. Un campione incognito avente massa 0.5012 g e contenente KI e NH_4Cl (ma non solo!) viene portato in soluzione e trattato con un eccesso di $AgNO_3$. Tutti gli ioni ioduro e cloruro inizialmente presenti vengono

precipitati rispettivamente come AgI e $AgCl$. La miscela di alogenuri d'argento, filtrata ed essiccata, ha una massa di 0.4715 g . Tale miscela viene successivamente riscaldata e trattata con cloro gassoso, che trasforma tutto lo ioduro d'argento nel corrispondente cloruro secondo l'equazione:



Dopo questo trattamento, la massa del precipitato e' di 0.3922 g .

Calcolate le percentuali in massa di KI e NH_4Cl nel campione originale.

Masse molari:

KI	166.003	g/mol
NH_4Cl	53.491	g/mol
AgI	234.773	g/mol
$AgCl$	143.321	g/mol

SVOLGIMENTO

Dati:

G	0.5012 g
$G_{AgI+AgCl}$	0.4715 g
G_{AgCl}^T	0.3922 g
M_{KI}	166.003 g/mol
M_{NH_4Cl}	53.491 g/mol
M_{AgI}	234.773 g/mol
M_{AgCl}	143.321 g/mol

Altri simboli:

P_{KI}	percentuale in massa di KI nel campione
P_{NH_4Cl}	percentuale in massa di NH_4Cl nel campione
G_{AgI}	massa di AgI in g
G_{AgCl}	massa di $AgCl$ in g
G_{KI}	massa di KI in g
G_{NH_4Cl}	massa di NH_4Cl in g
n_{AgI}	numero di moli di AgI
n_{AgCl}	numero di moli di $AgCl$
n_{KI}	numero di moli di KI
n_{NH_4Cl}	numero di moli di NH_4Cl

Innanzitutto deve valere:

$$G_{AgI} + G_{AgCl} = G_{AgI+AgCl}$$

ovvero, in funzione del numero di moli:

$$n_{AgI}M_{AgI} + n_{AgCl}M_{AgCl} = G_{AgI+AgCl}$$

Infine, essendo, chiaramente:

$$\begin{aligned}n_{AgI} &= n_{KI} \\ n_{AgCl} &= n_{NH_4Cl}\end{aligned}$$

si ha:

$$\begin{aligned}n_{KI}M_{AgI} + n_{NH_4Cl}M_{AgCl} &= G_{AgI+AgCl} \\ \frac{G_{KI}}{M_{KI}}M_{AgI} + \frac{G_{NH_4Cl}}{M_{NH_4Cl}}M_{AgCl} &= G_{AgI+AgCl}\end{aligned}$$

Possiamo ottenere una prima relazione fra le due percentuali cercate dividendo per G e moltiplicando per 100 ambo i membri:

$$\begin{aligned}100 \frac{G_{KI}}{G} \frac{M_{AgI}}{M_{KI}} + 100 \frac{G_{NH_4Cl}}{G} \frac{M_{AgCl}}{M_{NH_4Cl}} &= 100 \frac{G_{AgI+AgCl}}{G} \\ P_{KI} \frac{M_{AgI}}{M_{KI}} + P_{NH_4Cl} \frac{M_{AgCl}}{M_{NH_4Cl}} &= 100 \frac{G_{AgI+AgCl}}{G}\end{aligned}$$

Una seconda relazione si ottiene dalla massa del precipitato dopo trattamento con Cl_2 : dopo tale trattamento il precipitato contiene solo $AgCl$ e il numero di moli di $AgCl$ deve essere uguale alla somma del numero di moli di AgI e $AgCl$ **prima** del trattamento con Cl_2 .

Quindi:

$$n_{AgI} + n_{AgCl} = \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}}$$

In base a quanto detto sopra, possiamo trasformare anche questa in una relazione fra le percentuali:

$$n_{KI} + n_{NH_4Cl} = \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}}$$

$$\begin{aligned}\frac{G_{KI}}{M_{KI}} + \frac{G_{NH_4Cl}}{M_{NH_4Cl}} &= \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}} \\ 100 \frac{G_{KI}}{G} \frac{1}{M_{KI}} + 100 \frac{G_{NH_4Cl}}{G} \frac{1}{M_{NH_4Cl}} &= 100 \frac{1}{G} \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}} \\ P_{KI} \frac{1}{M_{KI}} + P_{NH_4Cl} \frac{1}{M_{NH_4Cl}} &= 100 \frac{1}{G} \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}}\end{aligned}$$

A questo punto, non resta che risolvere il sistema ottenuto:

$$\begin{cases} P_{KI} \frac{M_{AgI}}{M_{KI}} + P_{NH_4Cl} \frac{M_{AgCl}}{M_{NH_4Cl}} = 100 \frac{G_{AgI+AgCl}}{G} \\ P_{KI} \frac{1}{M_{KI}} + P_{NH_4Cl} \frac{1}{M_{NH_4Cl}} = 100 \frac{1}{G} \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}} \end{cases}$$

Moltiplichiamo la seconda equazione per M_{AgI} e sottraiamola dalla prima:

$$P_{NH_4Cl} \frac{M_{AgCl}}{M_{NH_4Cl}} - P_{NH_4Cl} \frac{M_{AgI}}{M_{NH_4Cl}} = \frac{100}{G} \times \left(G_{AgI+AgCl} - G_{AgCl}^T \frac{M_{AgI}}{M_{AgCl}} \right)$$

$$\begin{aligned}P_{NH_4Cl} &= \frac{\frac{100}{G} \times \left(G_{AgI+AgCl} - G_{AgCl}^T \frac{M_{AgI}}{M_{AgCl}} \right)}{\frac{M_{AgCl} - M_{AgI}}{M_{NH_4Cl}}} \\ &= \frac{\frac{100}{0.5012} \times \left(0.4715 - 0.3922 \times \frac{234.773}{143.321} \right)}{\frac{143.321 - 234.773}{53.491}} \\ &= 19.95 \%\end{aligned}$$

Infine, dalla seconda equazione del sistema:

$$P_{KI} \frac{1}{M_{KI}} + P_{NH_4Cl} \frac{1}{M_{NH_4Cl}} = 100 \frac{1}{G} \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}}$$

$$\begin{aligned}P_{KI} \frac{1}{M_{KI}} &= 100 \frac{1}{G} \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}} - P_{NH_4Cl} \frac{1}{M_{NH_4Cl}} \\ P_{KI} &= 100 M_{KI} \frac{1}{G} \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}} - P_{NH_4Cl} \frac{M_{KI}}{M_{NH_4Cl}} \\ &= 100 M_{KI} \frac{1}{G} \frac{G_{AgCl}^T}{M_{AgCl}} \\ &\quad - \left(\frac{\frac{100}{G} \times \left(G_{AgI+AgCl} - G_{AgCl}^T \frac{M_{AgI}}{M_{AgCl}} \right)}{\frac{M_{AgCl} - M_{AgI}}{M_{NH_4Cl}}} \right) \frac{M_{KI}}{M_{NH_4Cl}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 100 \times 166.003 \times \frac{1}{0.5012} \times \frac{0.3922}{143.321} \\
&\quad - \left(\frac{\frac{100}{0.5012} \times \left(0.4715 - 0.3922 \times \frac{234.773}{143.321} \right)}{\frac{143.321 - 234.773}{53.491}} \right) \frac{166.003}{53.491} \\
&= 28.72 \%
\end{aligned}$$

3. Assumendo che la precipitazione di uno ione sia completa quando la sua concentrazione residua in soluzione e' minore o uguale a 10^{-6} mol/L , considerate una soluzione contenente 0.040 mol/L di ioni argento e 0.075 mol/L di ioni mercuriosi (Hg_2^{2+}).

- (a) Quale ione precipiterà per primo in seguito all'aggiunta di ioni SCN^- ?
- (b) E' possibile separare quantitativamente (nel senso sopra precisato) i due ioni precipitandone uno solo mediante aggiunta di ioni SCN^- ?

$$K_{SP,AgSCN} = 1.1 \times 10^{-12}, K_{SP,Hg_2(SCN)_2} = 3.0 \times 10^{-20}.$$

SVOLGIMENTO

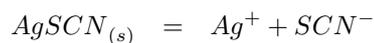
Dati:

$$\begin{array}{ll}
C_{MAX} & 10^{-6} \text{ mol/L} \\
C_{Ag^+}^o & 0.040 \text{ mol/L} \\
C_{Hg_2^{2+}}^o & 0.075 \text{ mol/L} \\
K_{SP,AgSCN} & 1.1 \times 10^{-12} \\
K_{SP,Hg_2(SCN)_2} & 3.0 \times 10^{-20}
\end{array}$$

Altri simboli:

$$\begin{array}{ll}
C_{SCN^-,Ag^+} & [SCN^-] \text{ a cui inizia la precipitazione di } AgSCN, \text{ in } mol/L \\
C_{SCN^-,Hg_2^{2+}} & [SCN^-] \text{ a cui inizia la precipitazione di } Hg_2(SCN)_2, \text{ in } mol/L \\
C_{SCN^-,MIN} & [SCN^-] \text{ minima affinche' la precipitazione del primo} \\
& \text{sale sia completa, in } mol/L
\end{array}$$

Per rispondere alla prima domanda e' sufficiente calcolare C_{SCN^-,Ag^+} e $C_{SCN^-,Hg_2^{2+}}$ dalle leggi dell'azione di massa per la dissoluzione dei due sali.



$$K_{SP,AgSCN} = C_{Ag^+}^o C_{SCN^-,Ag^+}$$

$$\begin{aligned}
C_{SCN^-,Ag^+} &= \frac{K_{SP,AgSCN}}{C_{Ag^+}^{\circ}} \\
&= \frac{1.1 \times 10^{-12}}{0.040} \\
&= 2.75 \times 10^{-11} \text{ mol/L}
\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
K_{SP,Hg_2SCN_2} &= C_{Hg_2^{2+}}^{\circ} (C_{SCN^-,Hg_2^{2+}})^2 \\
C_{SCN^-,Hg_2^{2+}} &= \sqrt{\frac{K_{SP,Hg_2SCN_2}}{C_{Hg_2^{2+}}^{\circ}}} \\
&= \sqrt{\frac{3.0 \times 10^{-20}}{0.075}} \\
&= 6.32 \times 10^{-10} \text{ mol/L}
\end{aligned}$$

Siccome:

$$C_{SCN^-,Ag^+} < C_{SCN^-,Hg_2^{2+}}$$

segue che inizierà a precipitare $AgSCN$.

Per rispondere alla seconda domanda, calcoliamo la concentrazione minima di ioni SCN^- che deve essere presente all'equilibrio affinché la concentrazione residua dello ione che precipita per primo (Ag^+) sia **al più** uguale al limite C_{MAX} :

$$\begin{aligned}
K_{SP,AgSCN} &= C_{MAX} C_{SCN^-,MIN} \\
C_{SCN^-,MIN} &= \frac{K_{SP,AgSCN}}{C_{MAX}}
\end{aligned}$$

Infine, appuriamo se la concentrazione minima di ioni SCN^- così determinata è inferiore o superiore al limite oltre il quale si avrebbe la precipitazione del secondo sale ($Hg_2(SCN)_2$). In altre parole, valutiamo il quoziente di reazione Q per $[Hg_2^{2+}] = C_{Hg_2^{2+}}^{\circ}$ e $[SCN^-] = C_{SCN^-,MIN}$:

$$Q = C_{Hg_2^{2+}}^{\circ} (C_{SCN^-,MIN})^2$$

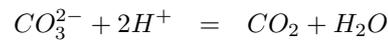
$$\begin{aligned}
&= C_{Hg_2^{2+}}^{\circ} \left(\frac{K_{SP,AgSCN}}{C_{MAX}} \right)^2 \\
&= 0.075 \times \left(\frac{1.1 \times 10^{-12}}{10^{-6}} \right)^2 \\
&= 9.1 \times 10^{-14}
\end{aligned}$$

Siccome:

$$Q > K_{SP,Hg_2(SCN)_2}$$

non e' possibile avere una concentrazione di equilibrio di ioni SCN^- uguale a $C_{SCN^-,MIN}$ senza che si abbia precipitazione di $Hg_2(SCN)_2$ e quindi la separazione **non** e' possibile.

4. Il carbonato di un campione minerale di 0.3063 g e' stato trasformato in CO_2 mediante trattamento con 50.0 mL di una soluzione di HCl 0.1270 mol/L:



La soluzione e' stata portata ad ebollizione per eliminare tutto il diossido di carbonio e poi l'eccesso di acido cloridrico e' stato titolato con 4.15 mL di idrossido di sodio 0.1283 mol/L. Assumendo che tutto il carbonato si trovasse sotto forma di $MgCO_3$, calcolate la percentuale in massa di $MgCO_3$ nel campione originale.

Massa molare di $MgCO_3$: 84.314 g/mol.

SVOLGIMENTO

Dati:

G	0.3063 g
V_{HCl}	50.0 mL = 50.0×10^{-3} L
C_{HCl}°	0.1270 mol/L
V_{NaOH}	4.15 mL = 4.15×10^{-3} L
C_{NaOH}°	0.1283 mol/L
M_{MgCO_3}	84.314 g/mol

Altri simboli:

P	la percentuale in massa cercata
G_{MgCO_3}	massa di $MgCO_3$ in g
n_{MgCO_3}	numero di moli di $MgCO_3$
$n_{CO_3^{2-}}$	numero di moli di CO_3^{2-}
n_{HCl}	numero di moli di HCl reagito con CO_3^{2-}
n_{HCl}^T	numero di moli totale di HCl
n_{HCl}^{EXC}	numero di moli in eccesso di HCl
n_{NaOH}	numero di moli di $NaOH$

Per definizione:

$$P = 100 \frac{G_{MgCO_3}}{G}$$

Esprimiamo la massa in funzione del numero di moli:

$$\begin{aligned} &= 100 \frac{n_{MgCO_3} M_{MgCO_3}}{G} \\ &= 100 \frac{n_{CO_3^{2-}} M_{MgCO_3}}{G} \end{aligned}$$

Data la stechiometria della reazione fra l'acido cloridrico e lo ione carbonato, si ha:

$$= 100 \frac{0.5 n_{HCl} M_{MgCO_3}}{G}$$

La quantità di HCl che ha reagito con lo ione carbonato è la differenza fra la sua quantità totale e quella non reagita:

$$= 100 \frac{0.5 (n_{HCl}^T - n_{HCl}^{EXC}) M_{MgCO_3}}{G}$$

La quantità totale è data in funzione della concentrazione e del volume utilizzato, mentre la quantità non reagita è uguale a quella di $NaOH$ utilizzata:

$$= 100 \frac{0.5 (C_{HCl}^o V_{HCl} - n_{NaOH}) M_{MgCO_3}}{G}$$

Infine, la quantità di $NaOH$ è data in funzione della concentrazione e del volume utilizzato:

$$\begin{aligned}
 &= 100 \frac{0.5 (C_{HCl}^{\circ} V_{HCl} - C_{NaOH}^{\circ} V_{NaOH}) M_{MgCO_3}}{G} \\
 &= 100 \frac{0.5 (0.1270 \times 50.0 \times 10^{-3} - 0.1283 \times 4.15 \times 10^{-3}) 84.314}{0.3063} \\
 &= 80.07 \%
 \end{aligned}$$

5. Scrivete l'equazione che esprime il bilancio di massa per una soluzione contenente una concentrazione formale C° di solfato di sodio (sale completamente solubile) e saturata con $BaSO_4$ e $SrSO_4$ (due sali scarsamente solubili).

SVOLGIMENTO

Simboli utilizzati:

C°	concentrazione formale di Na_2SO_4 in mol/L
$[SO_4^{2-}]_{Na_2SO_4}$	concentrazione di ioni SO_4^{2-} provenienti dalla dissoluzione di Na_2SO_4 , in mol/L
$[SO_4^{2-}]_{BaSO_4}$	concentrazione di ioni SO_4^{2-} provenienti dalla dissoluzione di $BaSO_4$, in mol/L
$[SO_4^{2-}]_{SrSO_4}$	concentrazione di ioni SO_4^{2-} provenienti dalla dissoluzione di $SrSO_4$, in mol/L

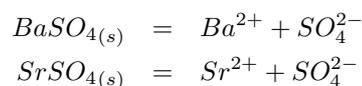
Il bilancio di massa può essere basato sullo ione solfato. La sua concentrazione di equilibrio deve essere uguale alla somma di tre termini:

$$[SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}]_{Na_2SO_4} + [SO_4^{2-}]_{BaSO_4} + [SO_4^{2-}]_{SrSO_4}$$

Per ipotesi, tutto il sodio solfato posto in soluzione è ionizzato e quindi:

$$[SO_4^{2-}]_{Na_2SO_4} = C^{\circ}$$

Inoltre, la dissoluzione dei due sali poco solubili è descritta dalle seguenti equazioni:



e quindi, per la stechiometria dei due processi, si avra':

$$\begin{aligned} [SO_4^{2-}]_{BaSO_4} &= [Ba^{2+}] \\ [SO_4^{2-}]_{SrSO_4} &= [Sr^{2+}] \end{aligned}$$

In definitiva, il bilancio di massa richiesto e':

$$[SO_4^{2-}] = C^\circ + [Ba^{2+}] + [Sr^{2+}]$$

6. Un acido forte (0.15 mol/L) viene titolato con una base forte (0.18 mol/L). Detto V il volume di soluzione titolante aggiunto e V° il volume iniziale della soluzione da titolare, quanto vale il rapporto V/V° quando il pH della soluzione durante la titolazione raggiunge un valore pari a 12.0?

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

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{aligned} C_{H^+}^\circ & 0.15 \text{ mol/L} \\ C_{OH^-}^\circ & 0.18 \text{ mol/L} \\ pH & 12.0 \\ K_W & 1.0 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

Altri simboli:

$$\begin{aligned} V^\circ & \text{ volume iniziale della soluzione da titolare in } L \\ V & \text{ volume di soluzione titolante aggiunto in } L \\ V_E & \text{ volume di equivalenza in } L \end{aligned}$$

Siccome il pH dato e' basico, significa che la titolazione e' oltre il punto di equivalenza (il pH al punto di equivalenza di una titolazione acido forte base forte e' 7.00).

In tali condizioni disponiamo di una semplice formula che fornisce la concentrazione del titolante (gli ioni ossidrilici):

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

Il volume di equivalenza puo' essere espresso in funzione di V° tramite:

$$V^\circ C_{H^+}^\circ = V_E C_{OH^-}^\circ$$

$$V_E = \frac{C_{H^+}^\circ}{C_{OH^-}^\circ} V^\circ$$

Sostituendo sopra:

$$[OH^-] = C_{OH^-}^\circ \frac{V - \frac{C_{H^+}^\circ}{C_{OH^-}^\circ} V^\circ}{V^\circ + V}$$

Dividendo numeratore e denominatore per V° si ottiene un'equazione da cui e' possibile ricavare il valore del rapporto richiesto (che chiamiamo R per comodita'):

$$[OH^-] = C_{OH^-}^\circ \frac{R - \frac{C_{H^+}^\circ}{C_{OH^-}^\circ}}{1 + R}$$

$$[OH^-] = \frac{R C_{OH^-}^\circ - C_{H^+}^\circ}{1 + R}$$

$$[OH^-] + [OH^-] R = R C_{OH^-}^\circ - C_{H^+}^\circ$$

$$R (C_{OH^-}^\circ - [OH^-]) = [OH^-] + C_{H^+}^\circ$$

$$R = \frac{[OH^-] + C_{H^+}^\circ}{C_{OH^-}^\circ - [OH^-]}$$

$$= \frac{\frac{K_W}{[H^+]} + C_{H^+}^\circ}{C_{OH^-}^\circ - \frac{K_W}{[H^+]}}$$

$$= \frac{\frac{K_W}{10^{-pH}} + C_{H^+}^\circ}{C_{OH^-}^\circ - \frac{K_W}{10^{-pH}}}$$

$$= \frac{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-12.0}} + 0.15}{0.18 - \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-12.0}}}$$

$$= 0.94$$

Il valore ottenuto e' ragionevole. Infatti, la titolazione e' solo di poco oltre il punto di equivalenza (perche' la curva e' molto ripida in un intorno ristretto del punto di equivalenza): siccome la concentrazione del titolante e' maggiore di quella dell'analita, ci aspettiamo che sia $V_E < V^\circ$ e quindi anche $V < V^\circ$.

7. Considerate soluzioni (separate) tamponate a $pH = 4.00$ dei seguenti tre acidi deboli diprotici:

	K_1	K_2
acido malico	4.0×10^{-4}	8.9×10^{-6}
acido ossalico	5.36×10^{-2}	5.42×10^{-5}
acido tartarico	9.2×10^{-4}	4.31×10^{-5}

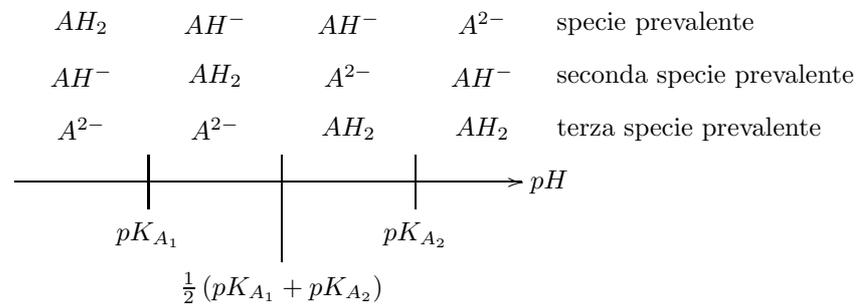
In ciascun caso, individuate le due specie presenti in concentrazione maggiore e calcolatene il rapporto di concentrazione.

SVOLGIMENTO

Dati:

pH	4.00
K_{11}	4.0×10^{-4}
K_{12}	8.9×10^{-6}
K_{21}	5.36×10^{-2}
K_{22}	5.42×10^{-5}
K_{31}	9.2×10^{-4}
K_{32}	4.31×10^{-5}

Durante il corso si e' visto che la distribuzione delle diverse forme acido base che costituiscono un sistema diprotico in funzione del pH della soluzione e' rappresentata dal seguente diagramma:



Si tratta quindi di calcolare la funzione p delle diverse costanti di equilibrio e valutare la relazione fra queste e il pH dato.

$$\begin{aligned}
 pK_{11} &= 3.40 \\
 pK_{12} &= 5.05 \\
 pK_{21} &= 1.27 \\
 pK_{22} &= 4.27 \\
 pK_{31} &= 3.04 \\
 pK_{32} &= 4.37
 \end{aligned}$$

Per il primo acido si ha:

$$pK_{11} < pH < \frac{1}{2}(pK_{11} + pK_{12})$$

e quindi, con riferimento al diagramma piu' sopra, si conclude che le due specie in concentrazione prevalente saranno, nell'ordine, AH^- e AH_2 . Il loro rapporto di concentrazione si ottiene immediatamente con l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\begin{aligned} pH &= pK_{11} - \log \frac{[AH_2]}{[AH^-]} \\ \log \frac{[AH^-]}{[AH_2]} &= pH - pK_{11} \\ \frac{[AH^-]}{[AH_2]} &= 10^{(pH - pK_{11})} \\ &= 10^{(4.00 - 3.40)} \\ &= 3.98 \end{aligned}$$

Per il secondo acido si ha:

$$\frac{1}{2}(pK_{21} + pK_{22}) < pH < pK_{22}$$

e quindi si conclude che le due specie in concentrazione prevalente saranno, nell'ordine, AH^- e A^{2-} . Il loro rapporto di concentrazione si ottiene con l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\begin{aligned} pH &= pK_{22} - \log \frac{[AH^-]}{[A^{2-}]} \\ \log \frac{[AH^-]}{[A^{2-}]} &= pK_{22} - pH \\ \frac{[AH^-]}{[A^{2-}]} &= 10^{(pK_{22} - pH)} \\ &= 10^{(4.27 - 4.00)} \\ &= 1.86 \end{aligned}$$

Per il terzo acido si ha di nuovo:

$$\frac{1}{2}(pK_{31} + pK_{32}) < pH < pK_{32}$$

e quindi si conclude che le due specie in concentrazione prevalente saranno, nell'ordine, AH^- e A^{2-} . Il loro rapporto di concentrazione si ottiene con l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\begin{aligned}
 pH &= pK_{32} - \log \frac{[AH^-]}{[A^{2-}]} \\
 \log \frac{[AH^-]}{[A^{2-}]} &= pK_{32} - pH \\
 \frac{[AH^-]}{[A^{2-}]} &= 10^{(pK_{32} - pH)} \\
 &= 10^{(4.37 - 4.00)} \\
 &= 2.34
 \end{aligned}$$

8. Un campione di urina e' stato diluito a 2.0 L in un matraccio. La titolazione degli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} in un'aliquota di 80.0 mL della soluzione diluita ha richiesto 20.81 mL di una soluzione di EDTA 0.0083 mol/L.

Tutti gli ioni calcio di una seconda aliquota da 100.0 mL sono stati precipitati come CaC_2O_4 , che e' stato separato per filtrazione. La soluzione residua ha richiesto 5.98 mL della stessa soluzione di EDTA usata nello stadio precedente per la sua completa titolazione.

Calcolate la massa in mg di Ca e Mg nel campione di urina.

Masse molari:

$$\begin{array}{ll}
 Mg & 24.305 \text{ g/mol} \\
 Ca & 40.078 \text{ g/mol}
 \end{array}$$

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{array}{ll}
 V_T & 2.0 \text{ L} \\
 V_1 & 80.0 \text{ mL} = 80.0 \times 10^{-3} \text{ L} \\
 V_{E1} & 20.81 \text{ mL} = 20.81 \times 10^{-3} \text{ L} \\
 C_{EDTA}^o & 0.0083 \text{ mol/L} \\
 V_2 & 100.0 \text{ mL} = 100.0 \times 10^{-3} \text{ L} \\
 V_{E2} & 5.98 \text{ mL} = 5.98 \times 10^{-3} \text{ L} \\
 M_{Mg} & 24.305 \text{ g/mol} \\
 M_{Ca} & 40.078 \text{ g/mol}
 \end{array}$$

Altri simboli:

G_{Mg}^{mg}	massa di Mg in mg
G_{Mg}^g	massa di Mg in g
n_{Mg}	numero di moli totale di Mg
$n_{Mg,1}$	numero di moli di Mg nel volume V_1
$n_{Mg,2}$	numero di moli di Mg nel volume V_2
$n_{EDTA,1}$	numero di moli di $EDTA$ in V_{E1}
$n_{EDTA,2}$	numero di moli di $EDTA$ in V_{E2}
G_{Ca}^{mg}	massa di Ca in mg
G_{Ca}^g	massa di Ca in g
n_{Ca}	numero di moli totale di Ca
$n_{Ca,1}$	numero di moli di Ca nel volume V_1

Cominciamo dal magnesio, che viene determinato nella seconda titolazione, dato che tutto il calcio viene separato per precipitazione.

$$G_{Mg}^{mg} = 10^3 G_{Mg}^g$$

Per definizione di massa molare:

$$= 10^3 n_{Mg} M_{Mg}$$

La quantità totale di Mg si ottiene da quella presente nell'aliquota di volume V_2 :

$$= 10^3 \frac{n_{Mg,2}}{V_2} V_T M_{Mg}$$

Per definizione di punto di equivalenza:

$$= 10^3 \frac{n_{EDTA,2}}{V_2} V_T M_{Mg}$$

Infine, per definizione di concentrazione molare:

$$\begin{aligned}
&= 10^3 \frac{C_{EDTA}^{\circ} V_{E2}}{V_2} V_T M_{Mg} \\
&= 10^3 \frac{0.0083 \times 5.98 \times 10^{-3}}{100.0 \times 10^{-3}} \times 2.0 \times 24.305 \\
&= 24.13 \text{ mg}
\end{aligned}$$

Ora possiamo calcolare la massa del calcio.

$$G_{Ca}^{mg} = 10^3 G_{Ca}^g$$

Per definizione di massa molare:

$$= 10^3 n_{Ca} M_{Ca}$$

La quantità totale di Ca si ottiene da quella presente nell'aliquota di volume V_1 :

$$= 10^3 \frac{n_{Ca,1}}{V_1} V_T M_{Ca}$$

La quantità di calcio nella prima aliquota è la differenza fra la quantità totale di calcio e magnesio e la quantità di magnesio:

$$= 10^3 \frac{(n_{Ca,1} + n_{Mg,1}) - n_{Mg,1}}{V_1} V_T M_{Ca}$$

Per definizione di punto di equivalenza:

$$= 10^3 \frac{n_{EDTA,1} - n_{Mg,1}}{V_1} V_T M_{Ca}$$

La quantità totale di Mg nell'aliquota di volume V_1 si ottiene da quella presente nell'aliquota di volume V_2 :

$$= 10^3 \frac{n_{EDTA,1} - \frac{n_{Mg,2}}{V_2} V_1}{V_1} V_T M_{Ca}$$

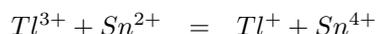
Di nuovo, per definizione di punto di equivalenza:

$$= 10^3 \frac{n_{EDTA,1} - \frac{n_{EDTA,2}}{V_2} V_1}{V_1} V_T M_{Ca}$$

Infine, per definizione di concentrazione molare:

$$\begin{aligned} &= 10^3 \frac{C_{EDTA}^o V_{E1} - \frac{C_{EDTA}^o V_{E2}}{V_2} V_1}{V_1} V_T M_{Ca} \\ &= 10^3 \frac{0.0083 \times 20.81 \times 10^{-3} - \frac{0.0083 \times 5.98 \times 10^{-3}}{100.0 \times 10^{-3}} \times 80.0 \times 10^{-3}}{80.0 \times 10^{-3}} \times 2.0 \times 40.078 \\ &= 133.28 \text{ mg} \end{aligned}$$

9. Gli ioni Tl^{3+} possono essere titolati con ioni Sn^{2+} secondo l'equazione:



La titolazione puo' essere seguita per via potenziometrica usando come elettrodo indicatore un semplice filo di Pt .

Calcolate il potenziale elettrodo ($T = 298 K$) della semicella in cui si conduce la titolazione al punto di equivalenza.

Nota: non serve conoscere le concentrazioni iniziali di analita e titolante.

$$\begin{array}{ll} E_{Tl^{3+}/Tl^{+}}^{\circ} & 1.25 V \\ E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} & 0.154 V \end{array}$$

Costante universale dei gas: $R = 8.314 J/(mol K)$

Costante di Faraday: $F = 96485 C/mol$.

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{array}{ll} E_{Tl^{3+}/Tl^{+}}^{\circ} & 1.25 V \\ E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} & 0.154 V \\ T & 298.0 K \\ R & 8.314 J/(mol K) \\ F & 96485 C/mol \end{array}$$

Altri simboli:

$$\begin{array}{ll} n & \text{numero di elettroni scambiati} \\ K & \text{costante di equilibrio della reazione} \\ C^{*} & \text{concentrazione di analita e titolante al punto di equivalenza, in } mol/L \end{array}$$

Ci sono almeno due modi di risolvere questo esercizio.

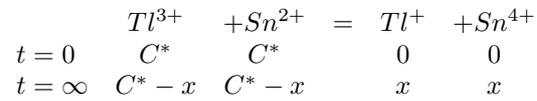
Nel primo modo, calcoliamo dapprima la costante di equilibrio della reazione:



Come visto durante il corso:

$$K = \exp \left(\frac{nF}{RT} \left(E_{Tl^{3+}/Tl^{+}}^{\circ} - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} \right) \right)$$

Ora trattiamo l'equilibrio con il metodo della tabella:



Scriviamo la legge dell'azione di massa e ricaviamo x in funzione di C^* (grazie alla simmetria dell'espressione matematica):

$$\begin{aligned}
 \frac{x^2}{(C^* - x)^2} &= K \\
 \frac{x}{(C^* - x)} &= \sqrt{K} \\
 x &= \sqrt{K}C^* - \sqrt{K}x \\
 x(1 + \sqrt{K}) &= \sqrt{K}C^* \\
 x &= \frac{\sqrt{K}C^*}{(1 + \sqrt{K})}
 \end{aligned}$$

che è l'espressione per la concentrazione di equilibrio dello ione Tl^{+} e di quello Sn^{4+} .

Chiaramente, l'espressione per la concentrazione di equilibrio degli ioni Tl^{3+} e Sn^{2+} è:

$$C^* - x = C^* - \frac{\sqrt{K}C^*}{(1 + \sqrt{K})}$$

Ora possiamo calcolare il potenziale elettrodico basandoci indifferentemente sulla coppia Tl^{3+}/Tl^{+} oppure sulla coppia Sn^{4+}/Sn^{2+} .

Per esempio:

$$\begin{aligned}
 E &= E_{Tl^{3+}/Tl^{+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^{+}]} \\
 &= E_{Tl^{3+}/Tl^{+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^* - \frac{\sqrt{K}C^*}{(1 + \sqrt{K})}}{\frac{\sqrt{K}C^*}{(1 + \sqrt{K})}} \\
 &= E_{Tl^{3+}/Tl^{+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 - \frac{\sqrt{K}}{(1 + \sqrt{K})}}{\frac{\sqrt{K}}{(1 + \sqrt{K})}} \\
 &= E_{Tl^{3+}/Tl^{+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{\frac{\sqrt{K}}{(1 + \sqrt{K})}} - 1 \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{K}}{\sqrt{K}} - 1 \right) \\
&= E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{\sqrt{K}} \right) \\
&= E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln (\sqrt{K}) \\
&= E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ - \frac{1}{2} \frac{RT}{nF} \ln (K) \\
&= E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ - \frac{1}{2} \frac{RT}{nF} \ln \left(\exp \left(\frac{nF}{RT} (E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\circ) \right) \right) \\
&= E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ - \frac{1}{2} \frac{RT}{nF} \left(\frac{nF}{RT} (E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\circ) \right) \\
&= E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ - \frac{1}{2} (E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\circ) \\
&= \frac{1}{2} (E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ + E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\circ) \\
&= \frac{1}{2} (1.25 + 0.154) \\
&= 0.702 \text{ V}
\end{aligned}$$

Il potenziale al punto di equivalenza e' semplicemente la media dei potenziali standard.

Allo stesso risultato si arriva per una via piu' breve.

Dal trattamento dell'equilibrio (visto sopra) si vede che, al punto di equivalenza, si ha:

$$\begin{aligned}
[Tl^+] &= [Sn^{4+}] \\
[Tl^{3+}] &= [Sn^{2+}]
\end{aligned}$$

Allora, scriviamo il potenziale elettrodico in funzione di entrambe le coppie redox:

$$\begin{aligned}
E &= E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]} \\
E &= E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}
\end{aligned}$$

Ora sommiamo le due equazioni e raggruppiamo i termini logaritmici:

$$2E = E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ + E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$2E = E_{Tl^{3+}/Tl^+}^{\circ} + E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]} + \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \right)$$

$$2E = E_{Tl^{3+}/Tl^+}^{\circ} + E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \left(\ln \left(\frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]} \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \right) \right)$$

Per il fatto che:

$$\begin{aligned} [Tl^+] &= [Sn^{4+}] \\ [Tl^{3+}] &= [Sn^{2+}] \end{aligned}$$

il termine logaritmico e' nullo e quindi si ottiene il risultato prima visto:

$$2E = E_{Tl^{3+}/Tl^+}^{\circ} + E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ}$$

$$E = \frac{1}{2} \left(E_{Tl^{3+}/Tl^+}^{\circ} + E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} \right)$$

10. Un'applicazione della potenziometria diretta viene detta "metodo dell'aggiunta" e consiste nel misurare il potenziale elettrodo di una semicella contenente l'analita prima e dopo l'aggiunta di una quantita' **nota** dell'analita stesso.

Il potenziale elettrodo di una semicella costituita da un filo di piombo immerso in 50.0 mL di una soluzione di ioni Pb^{2+} di concentrazione incognita e' 0.4490 V rispetto all'SHE (a 298 K). Alla soluzione vengono aggiunti 5.0 mL di una soluzione 0.02 mol/L di ioni Pb^{2+} e il potenziale elettrodo rispetto all'SHE diventa 0.4706 V.

Calcolate la concentrazione incognita degli ioni Pb^{2+} .

Costante universale dei gas: $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$

Costante di Faraday: $F = 96485 \text{ C/mol}$.

SVOLGIMENTO

Dati:

$$V^{\circ} \quad 50.0 \text{ mL} = 50.0 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$E_1 \quad 0.4490 \text{ V}$$

$$V \quad 5.0 \text{ mL} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$C \quad 0.02 \text{ mol/L}$$

$$E_2 \quad 0.4706 \text{ V}$$

$$T \quad 298.0 \text{ K}$$

$$R \quad 8.314 \text{ J/(mol K)}$$

$$F \quad 96485 \text{ C/mol}$$

Altri simboli:

$E_{Pb^{2+}/Pb}^\circ$ potenziale standard della coppia Pb^{2+}/Pb in V
 n numero di elettroni scambiati

La semireazione elettrochimica e':



Detta x la concentrazione cercata, il potenziale elettrochimico prima dell'aggiunta e':

$$E_1 = E_{Pb^{2+}/Pb}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln x$$

Dopo l'aggiunta, la concentrazione di ioni piombo in soluzione diventa:

$$\frac{x V^\circ + CV}{V^\circ + V}$$

e quindi il potenziale elettrochimico e' dato da:

$$E_2 = E_{Pb^{2+}/Pb}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x V^\circ + CV}{V^\circ + V} \right)$$

Sottraendo questa equazione dalla precedente si ottiene una relazione da cui e' possibile ricavare la concentrazione incognita:

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= \frac{RT}{nF} \ln x - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x V^\circ + CV}{V^\circ + V} \right) \\ &= \frac{RT}{nF} \left(\ln x - \ln \left(\frac{x V^\circ + CV}{V^\circ + V} \right) \right) \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x}{\frac{x V^\circ + CV}{V^\circ + V}} \right) \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x (V^\circ + V)}{x V^\circ + CV} \right) \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{V^\circ + V}{V^\circ + \frac{CV}{x}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{V^\circ + V}{V^\circ + \frac{CV}{x}} \right) &= \frac{nF}{RT} (E_1 - E_2) \\ \frac{V^\circ + V}{V^\circ + \frac{CV}{x}} &= \exp \left(\frac{nF}{RT} (E_1 - E_2) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{V^\circ + \frac{CV}{x}}{V^\circ + V} &= \exp\left(-\frac{nF}{RT}(E_1 - E_2)\right) \\
V^\circ + \frac{CV}{x} &= (V^\circ + V) \exp\left(-\frac{nF}{RT}(E_1 - E_2)\right) \\
\frac{CV}{x} &= (V^\circ + V) \exp\left(-\frac{nF}{RT}(E_1 - E_2)\right) - V^\circ \\
\frac{x}{CV} &= \frac{1}{(V^\circ + V) \exp\left(-\frac{nF}{RT}(E_1 - E_2)\right) - V^\circ} \\
x &= \frac{CV}{(V^\circ + V) \exp\left(-\frac{nF}{RT}(E_1 - E_2)\right) - V^\circ}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x &= \frac{0.02 \times 5.0 \times 10^{-3}}{(50.0 \times 10^{-3} + 5.0 \times 10^{-3}) \exp\left(-\frac{2 \times 96485}{298.0 \times 8.314}(0.4490 - 0.4706)\right) - 50.0 \times 10^{-3}} \\
&= 4.07 \times 10^{-4} \text{ mol/L}
\end{aligned}$$