

# Esercitazioni AA 2021/2022

---

1. Titolazioni di neutralizzazione
2. Titolazioni complessometriche
3. Titolazioni di precipitazione
4. Titolazioni redox
5. Prova pratica - incognita

# Esercitazione n. 1

## Titolazioni di neutralizzazione

---

1. Titolazione di una base diprotica con acido forte ovvero standardizzazione di una soluzione di HCl
2. Titolazione acido forte-base forte ovvero standardizzazione di una soluzione di NaOH

# Standardizzazione di HCl circa 0.1 M con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

## Preparazione di 2 L di HCl circa 0.1 M

Utilizzando un cilindro da 20 mL, prelevare **X** mL di HCl conc. necessari alla preparazione di 2 L di HCl 0.1 M, avendo a disposizione HCl (mm 36.46 g mol<sup>-1</sup>) al 37% e densità  $d = 1.183 \text{ g mL}^{-1}$ . Trasferire in un matraccio da 2 L e portare a volume. Trasferire poi in flaconi di plastica.

---

## Standardizzazione

Pesare in un pesafiltri circa 0.12\*\* g di carbonato sodico anidro (contenuto in essiccatore, a cura del docente), trasferire quantitativamente in una beuta da 250 mL provvista di tappo e sciogliere in circa 100 mL di acqua distillata, servendosi di imbuto e spruzzetta; aggiungere 4-5 gocce di indicatore **verde di bromocresolo**. Riempire ed azzerare la buretta (da 25 mL, div. 1/20). con HCl 0.1 M preparato. Titolare sino al primo cambiamento di colore dal **blu** al **verde-giallo** (relativo al 2° punto equivalente  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ). Portare la soluzione all'ebollizione per allontanare la CO<sub>2</sub> ( $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ): se non si è superato il punto equivalente, il pH della soluzione aumenterà e questa ridiventerà blu. Tappare la beuta interponendo della carta tra tappo e smeriglio per evitare che questo si blocchi in seguito al raffreddamento della beuta sotto acqua corrente. Completare la titolazione sino a nuovo viraggio dal **blu** al **verde-giallo** (1-2 gocce di titolante). Annotare il volume totale di HCl utilizzato e calcolarne la concentrazione<sup>(1)</sup>.

Ripetere la standardizzazione almeno un'altra volta. Raccogliere i dati di altri colleghi che hanno usato la stessa soluzione di HCl.

Calcolare la media e la deviazione standard associata al titolo di HCl.

<sup>(1)</sup> Qualora la soluzione non fosse ridiventata blu dopo l'ebollizione, o dovesse ridiventare gialla dopo il raffreddamento (riassorbimento di CO<sub>2</sub>), utilizzare il dato relativo al volume di HCl del 1° viraggio dal blu al giallo osservato.

# Curva di titolazione di $\text{Na}_2\text{CO}_3$ con $\text{HCl}$

- $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$   
 $K_1 = 1/K_{a2}$
- $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$   
 $K_2 = 1/K_{a1}$

$K_{a1} = 4.2 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.8 \cdot 10^{-11}$   
ovvero  $\text{p}K_1 = 6.38$ , e  $\text{p}K_2 = 10.32$

$$\Phi = 1 - \frac{\alpha_1}{2} - \alpha_0 + ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) \frac{V + V_0}{2C_0V_0}$$

Nella titolazione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con  $\text{HCl}$  le specie coinvolte sono quindi le seguenti:

$\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  e le equazioni da scrivere sono

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{a1}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{a2}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2]_{(\text{aq})} = C_0V_0/(V_0+V)$$

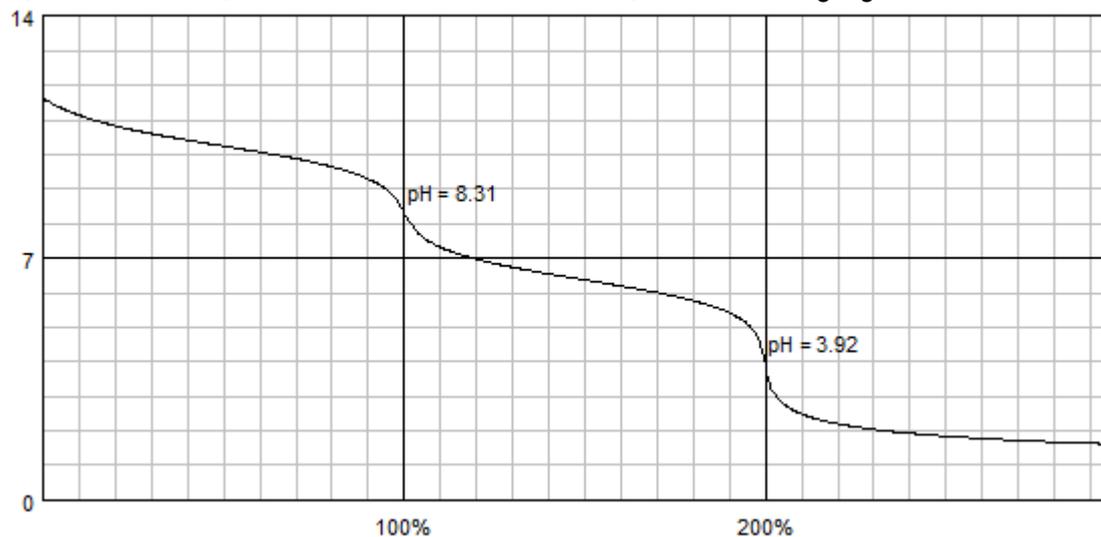
$$[\text{Na}^+] = 2 C_0V_0/(V_0+V)$$

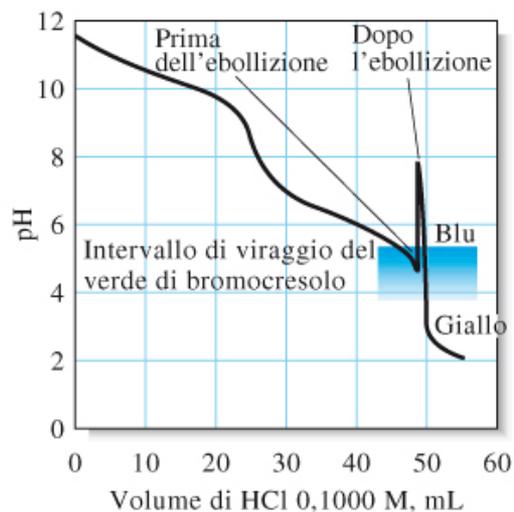
$$[\text{Cl}^-] = CV/(V_0+V)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

Imponendo  $\varphi = 1$  al 2°PE ovvero  $\varphi = CV/2C_0V_0$





**Figura 16-1** Titolazione di 25,00 mL di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1000 M con HCl 0,1000 M. Dopo l'aggiunta di circa 49 mL di HCl, la soluzione viene portata all'ebollizione, e si registra l'aumento del pH mostrato in figura. La variazione del pH per ulteriore aggiunta di HCl è molto più elevata dopo l'ebollizione.

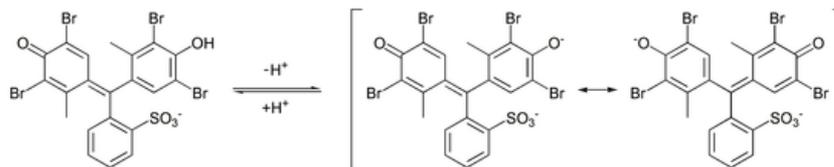
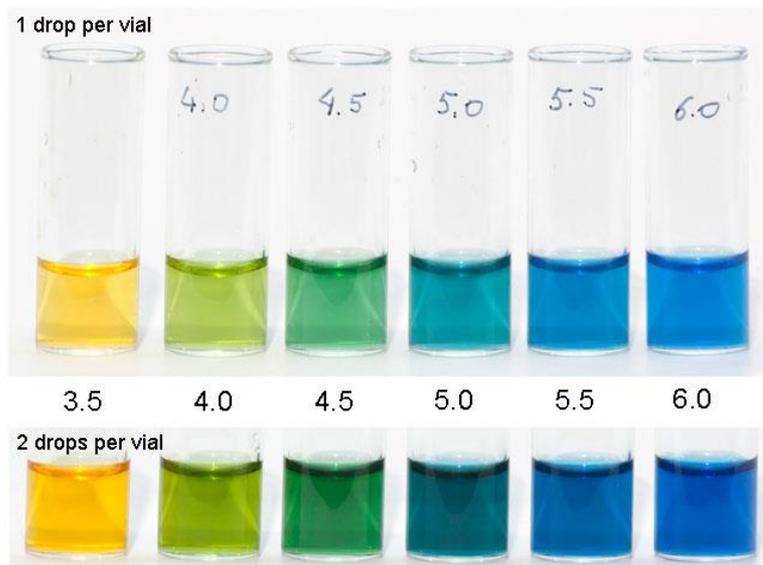


SKOOG e WEST  
Fondamenti di Chimica Analitica - III E  
EdiSES

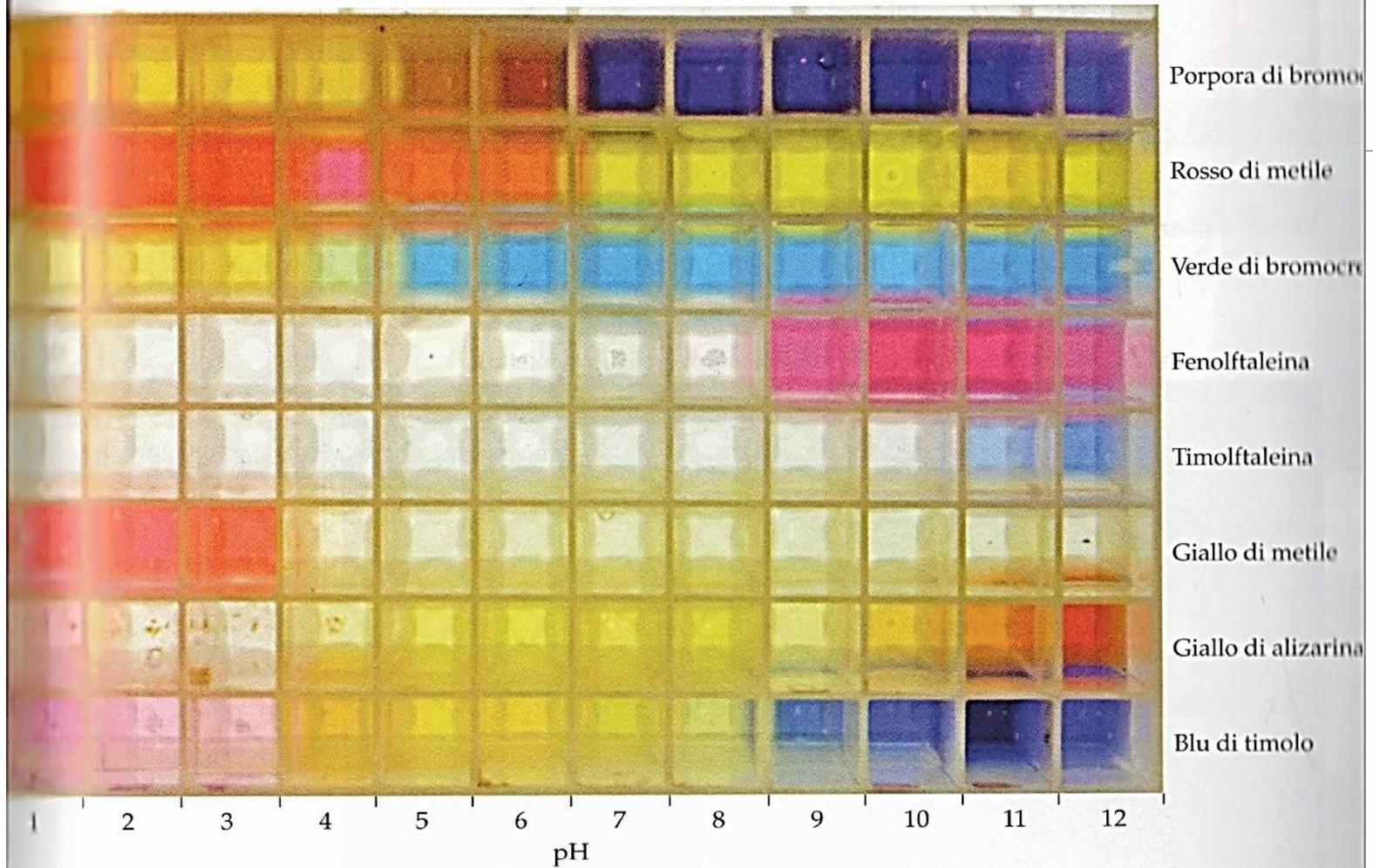
Considerare pH al 2° PE  
Formula:  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$   
 $\text{pK}_{\text{ind}} = 4.7$ , intervallo pH 3.8-5.4

Bromocresol Green pH Tester

pH Color Chart



Indicatori acido - base (in condizioni di luce bianca standard)



## Preparazione e standardizzazione di una soluzione circa 0.1 M di NaOH

### Preparazione di 1 L di NaOH circa 0.1 M

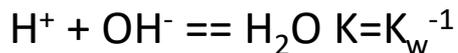
Pesare in un pesafiltri la quantità di NaOH (con un eccesso di circa 10-20%) necessaria alla preparazione di 1 L di soluzione 0.1 M ( $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g mol}^{-1}$ ). Lavare con 2-3 mL di acqua le perline di NaOH, scartare le acque di lavaggio <sup>(1)</sup> e trasferire in un matraccio da 1 L servendosi di imbuto a gambo largo. Aggiungere acqua per solubilizzare e portare a volume. Trasferire la soluzione di NaOH nei flaconi di plastica.

### Titolazione

Prelevare con pipetta tarata 20 mL di HCl 0.1 M precedentemente standardizzato, e trasferirli in una beuta diluendo con acqua a circa 50 mL; aggiungere 3-4 gocce di indicatore metilarancio. Riempire ed azzerare la buretta (da 25 mL, div. 1/20) con NaOH 0.1 M preparato. Titolare sino al viraggio dal **rosso** al **giallo-arancio**. Annotare il volume totale di NaOH utilizzato e calcolarne la concentrazione. Ripetere la standardizzazione altre due volte. Raccogliere i dati di altri colleghi che hanno usato la stessa soluzione di HCl e di NaOH.

Calcolare la media e la deviazione standard associata al titolo di NaOH riferita ai propri replicati e fare gli stessi calcoli usando anche i dati di altri analisti.

<sup>(1)</sup> Questa operazione serve a sciogliere il carbonato sodico superficiale delle perline di NaOH, e va condotta con rapidità per evitare che si sciolga troppo NaOH.



# TITOLAZIONI COMPLESSOMETRICHE

Le titolazioni complessometriche utilizzano la capacità di determinati composti organici di formare **complessi stabili con ioni metallici** in soluzione. Il tipico esempio è quello dell'ACIDO ETILENDIAMMINO-TETRACETICO (EDTA) che forma complessi molto stabili nel rapporto 1 : 1 con quasi tutti i cationi metallici polivalenti.

L'EDTA è un acido tetraprotico poco solubile per cui si utilizza preferenzialmente il sale bisodico diidrato. Il sale è indicato brevemente come  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e le sue soluzioni acquose sono leggermente acide per reazione con l'acqua.

L'acido  $\text{H}_4\text{Y}$  presenta le seguenti costanti di dissociazione:

$$K_1 = 10^{-2} \text{ mol/L}; K_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}; K_3 = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}; K_4 = 5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

Come indicano i valori delle costanti, l'EDTA è un acido abbastanza forte nelle prime due dissociazioni, mentre gli altri due idrogeni vengono ceduti rispettivamente a pH 6 e 10 circa.

I **due atomi di N** presenti nella molecola, avendo un **doppio elettronico** disponibile, formano **legami di coordinazione**, mentre i quattro **gruppi carbossilici** formano legami **ionici**; si hanno così **sei punti** di attacco.

# Esercitazione n. 2

## Titolazioni complessometriche

---

1. Titolazione diretta di una soluzione di  $\text{Mg}^{2+}$  con soluzione standard di EDTA circa 0.1 M
2. Titolazione per spostamento di  $\text{Ca}^{2+}$  con EDTA standard circa 0.01 M

# Standardizzazione di EDTA con $Zn^{2+}$ circa 0,1 M

Procedura eseguita a cura del laboratorio

**soluzione di EDTA circa 0,1 M**

**soluzione tampone  $NH_4OH/NH_4Cl$  pH = 10;**

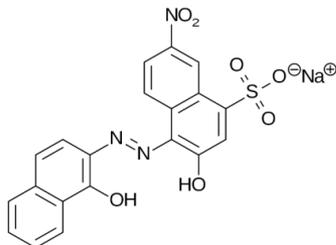
**soluzione di NaOH 1M;**

---

Si pesano accuratamente, in un pesafiltri, 0,15\*\*g di Zn metallico e li si trasferiscono in una beuta raccogliendo tutto lo zinco in un angolo sul fondo della stessa; si scioglie il metallo nella minima quantità di HCl conc ( 1.5-2.0 mL) e si diluisce a ca. 100 mL con acqua; aggiungere 5-6 gocce di NaOH 1 M fino a portarsi a pH circa 3-4; aggiungere 2 mL di soluzione tampone in modo da ridisciogliere un eventuale precipitato di  $Zn(OH)_2$  riformatosi. Aggiungere nero eriocromo T e titolare con EDTA fino a viraggio **da rosso vino a blu**. Dal volume di EDTA utilizzato se ne ricava il titolo.

Il Nero Eriocromo T (**NET**) forma un complesso colorato con lo ione analizzato la cui costante di formazione è minore rispetto a quella del complesso con EDTA.

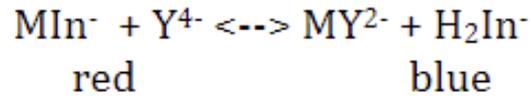
**Nero eriocromo T**



$$K_f (Zn-EDTA) = 3.2 \times 10^{16}$$



## Titolazione del $\text{Mg}^{2+}$ con EDTA standardizzato (titolazione diretta)



1. Preparare una soluzione circa 0.1 M di  $\text{Mg}^{2+}$  da  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (PM 246.48 g/mol).

---

2. Trasferire in una beuta 20.00 ml di tale soluzione tramite pipetta tarata
3. Diluire a circa 100 mL
4. Aggiungere 7 mL di tampone ammoniacale a pH 10
5. Aggiungere 3-4 gocce di indicatore NET
6. Titolare con EDTA fino al viraggio da rosso a blu (senza riflessi rossastri).
7. Determinare, quindi, il titolo della soluzione di  $\text{Mg}^{2+}$ .

***N.B: Dato che la formazione del complesso Mg-EDTA è lenta, in prossimità del punto finale si proceda piuttosto lentamente, passando ad aggiunte successive di EDTA solo dopo vigorosa e rapida agitazione.***

Ripetere la titolazione e calcolare la molarità del sale di  $\text{Mg}^{2+}$  come media e deviazione standard raccogliendo i dati da altri colleghi per  $n = 5$ .

## Titolazione di $\text{Ca}^{2+}$ con EDTA standard (titolazione di spostamento)

Le titolazioni di spostamento o indirette vengono utilizzate quando, per un certo analita non è disponibile alcun indicatore come nel caso di EDTA e ioni calcio a pH 10.

In questo caso, un eccesso di una soluzione contenente il complesso  $\text{MgEDTA}$  è introdotto nella soluzione di analita; se l'analita forma un complesso più stabile di quello del  $\text{Mg}^{2+}$  si ha la seguente reazione di spostamento:

**$\text{MgEDTA}^{2-} + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{MEDTA}^{2-} + \text{Mg}^{2+}$  Il catione liberato viene titolato con EDTA!!!**

Procedura:

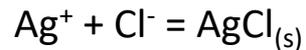
1. Preparare 1 L di una soluzione di  $\text{Ca}^{2+}$  circa 0.01 M a partire da  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PM 146.99  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).
2. Preparare per diluizione 100 mL di soluzione di EDTA 0.01 M partendo dalla soluzione 0.1 M precedentemente preparata e standardizzata servendosi di matracci tarati.
3. Trasferire con pipetta tarata 20.00 ml della soluzione di  $\text{Ca}^{2+}$  in una beuta e diluire con acqua
4. Aggiungere 2 mL di tampone ammoniacale a pH 10
5. Aggiungere 7 mL di soluzione di  $\text{MgEDTA}$  0.04 M (**preparazione a cura del laboratorio**)
6. Aggiungere 3-4 gocce di indicatore NET
7. Titolare con EDTA 0.01 M sino a viraggio dal rosso vino al blu chiaro (senza riflessi rossastri).

**N.B. Titolare lentamente in prossimità del punto finale. Ripetere la titolazione e determinare il titolo della soluzione di  $\text{Ca}^{2+}$  come media e deviazione standard associata raccogliendo i dati ottenuti da altri colleghi per  $n = 5$**

# Esercitazione n. 3

## Titolazioni di precipitazione

---



1. Standardizzazione di una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  con  $\text{NaCl}$
2. Determinazione della concentrazione di  $\text{Cl}^-$  in un campione di acqua

NB: Procedere con l'avvinamento della buretta e suo riempimento con la soluzione di titolante solo alla fine per limitare il tempo di esposizione alla luce

# Standardizzazione di una soluzione di $\text{AgNO}_3$ circa 0.05 M

**soluzione standard di NaCl circa 0.05 M;**

**soluzione di  $\text{AgNO}_3$  circa 0.05 M;**

**soluzione di indicatore fluoresceina 1%*m/v* in acqua o etanolo**

**$\text{KHCO}_3$  solido**

---

## **A cura del laboratorio: preparazione delle soluzioni**

### Preparazione di 1.000 L di NaCl circa 0.05 M

Si pesa rapidamente e accuratamente su bilancia analitica, in un pesafiltri, 2.927x g di NaCl precedentemente essiccato in stufa a 110°C e conservato in essiccatore. Si annota il valore corretto letto sulla bilancia. Si trasferisce quantitativamente il sale in un matraccio da 1000 mL mediante imbuto e si solubilizza con agitazione rapida. Si porta a volume con acqua fino alla tacca di taratura. Si annota il titolo esatto come rapporto tra moli NaCl (dipendente dalla massa pesata) e volume matraccio.

(PM NaCl = 58.55 g/mol)

### Preparazione di 2.000 L di $\text{AgNO}_3$ circa 0.05 M

Si preparano 2.000 L di una soluzione circa 0.05 M per diluizione da una soluzione standard di  $\text{AgNO}_3$  0.1000 M mediante matracci tarati.

### Preparazione della soluzione di indicatore

Si pesa 1 g di Fluoresceina sodica e si solubilizza in 100 mL di etanolo (o acqua)

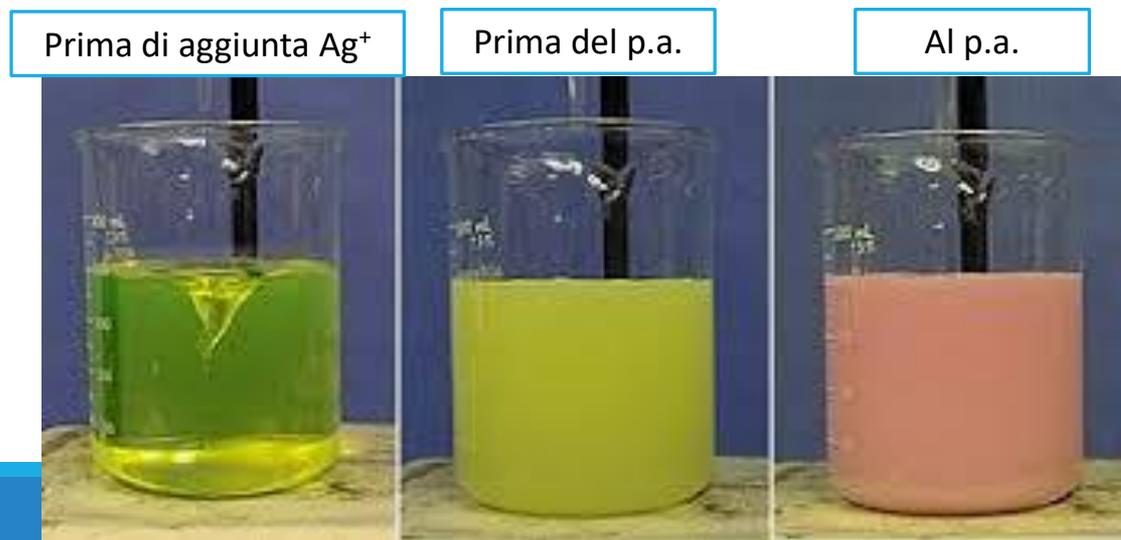
# Standardizzazione di una soluzione di $\text{AgNO}_3$ circa 0.05 M

(Metodo di Fajans)

1. Trasferire in una beuta da 200 mL, 20.00 ml di tale soluzione tramite pipetta tarata
2. Diluire a circa 100 mL con acqua bidistillata
3. Aggiungere una punta di spatola di  $\text{KHCO}_3$  e attendere la sua completa dissoluzione
4. Aggiungere 4-5 gocce di indicatore Fluoresceina, la soluzione apparirà verde fluorescente
5. Titolare con la soluzione di  $\text{AgNO}_3$  fino al viraggio al rosa pallido sul precipitato (vedi immagini)
6. Determinare, quindi, il titolo della soluzione di  $\text{Ag}^+$ .

***N.B: Vicino al PA attendere formazione di colorazione rosacea per cambio di carica (e quindi osservazione del viraggio)***

Ripetere la titolazione e calcolare la molarità della soluzione di  $\text{Ag}^+$  come media e deviazione standard raccogliendo i dati da altri colleghi per  $n = 5$ .



# Determinazione della concentrazione di $\text{Cl}^-$ in un campione di acqua

(Metodo di Fajans)

1. Trasferire in una beuta da 200 mL, 20.00 ml della soluzione da analizzare tramite pipetta tarata
2. Diluire a circa 100 mL con acqua bidistillata

---

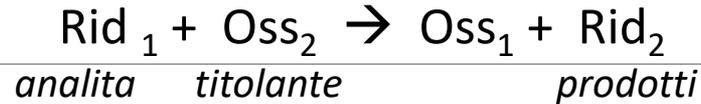
3. Aggiungere una punta di spatola di  $\text{KHCO}_3$  e attendere la sua completa dissoluzione
4. Aggiungere 4-5 gocce di indicatore Fluoresceina, la soluzione apparirà verde fluorescente
5. Titolare con la soluzione di  $\text{AgNO}_3$  fino al viraggio al rosa pallido sul precipitato
6. Determinare, quindi, il titolo della soluzione di  $\text{Cl}^-$  ed esprimere la concentrazione in molarità e ppm di  $\text{Cl}^-$  (PA Cl 35.45 g/mol)

***N.B: Vicino al PA attendere formazione di colorazione rosacea per cambio di carica (e quindi osservazione del viraggio)***

Ripetere la titolazione e calcolare la molarità della soluzione di  $\text{Cl}^-$  come media e deviazione standard raccogliendo i dati da altri colleghi per  $n = 5$ .

# Esperienza n. 4 – TITOLAZIONI REDOX

In queste titolazioni si sfrutta una reazione di ossido-riduzione per la determinazione della concentrazione di una sostanza ossidante o riducente.



Indicatore:

- lo stesso reattivo titolante R
- lo stesso analita titolato A
- sostanza esterna aggiunta



In questo caso, si tratta di un composto che cambia colore quando passa dallo stato ossidato a quello ridotto.

Come per gli indicatori acido base anche in questo caso il cambiamento si apprezzerà quando, nel caso in cui si debba apprezzare il colore rosso:

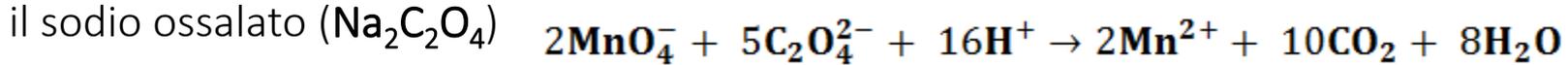
$$[\text{In}(\text{ridotto})]/[\text{In}(\text{ossidato})] \leq 1/10$$

quando invece si deve apprezzare l'azzurro, questo sarà visibile quando:

$$[\text{In}(\text{ridotto})]/[\text{In}(\text{ossidato})] \geq 1/10$$

# Standardizzazione di $\text{KMnO}_4$ con $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Il  $\text{KMnO}_4$  non è una sostanza madre, infatti nel permanganato sono sempre presenti impurezze di biossido di manganese ( $\text{MnO}_2$ ) dovute alla sua fotodecomposizione, inoltre nell'acqua distillata usata comunemente possono essere ancora presenti impurezze organiche che reagiscono con il permanganato. Una sostanza madre, adatta a titolare il permanganato è il sodio ossalato ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )



Si pesa la quantità opportuna di  $\text{KMnO}_4$  per preparare 1L di una soluzione 0,1N e la si trasferisce velocemente all'interno del matraccio, si aggiunge circa la metà del volume di acqua necessaria e si solubilizza; si porta quindi a volume e si travasa in un boccione di vetro scuro; si conserva al riparo dalla luce.

Per la standardizzazione di questa soluzione, si pesano circa 0,12\*\*g di  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e si solubilizzano in 50 ml di acqua distillata e si acidifica con 2.5 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N; si aggiunge, sotto agitazione, il 50% del volume di  $\text{KMnO}_4$  0,1N corrispondente al volume equivalente previsto; si riscalda a 50-60°C fino a decolorazione della soluzione (riduzione a  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Si completa subito la titolazione (per evitare che la soluzione diventi scura per la riduzione del permanganato a biossido di manganese) goccia a goccia sino a colorazione rosa persistente per almeno 30 secondi.

Quindi si calcola la normalità del  $\text{KMnO}_4$  tenendo conto che:

$$\text{eq. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{eq. KMnO}_4$$

**3. Ambiente acido:** alla soluzione si aggiungono 20 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 4). In ambiente acido il KMnO<sub>4</sub> si riduce a Mn<sup>2+</sup> secondo la reazione:



Il permanganato di potassio viene usato soprattutto in ambiente acido dove la reazione di riduzione di MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> è abbastanza rapida, stechiometrica e non richiede l'uso di indicatori, in quanto la stessa forma ossidata, colorata intensamente in viola, agisce da reagente indicatore.

**4. Riscaldamento della soluzione:** si riscalda la soluzione fino a 60°C, poiché a temperatura inferiore a 50°C la reazione tra KMnO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> è lenta, mentre a temperature superiori a 60°C l'acido ossalico si decompone secondo la reazione:



**5. Titolazione:** si titola aggiungendo KMnO<sub>4</sub> goccia a goccia e agitando continuamente la soluzione.

Man mano che la reazione si avvia alla fine le gocce di KMnO<sub>4</sub> stentano sempre più a decolorarsi. Si termina l'aggiunta di titolante quando si ha la comparsa di una colorazione rosa che deve persistere per almeno trenta secondi.

Il reattivo titolante deve essere aggiunto rapidamente per evitare che in presenza di ossigeno atmosferico H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> si ossidi secondo la reazione:



L'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formatasi reagisce con lo stesso numero di equivalenti di KMnO<sub>4</sub> dell'ossalato, ma essendo un composto instabile, può decomporsi prima di reagire se l'aggiunta di titolante è troppo lenta.

**6. Calcolo della normalità:** si prende nota, mediante lettura della buretta, del volume di titolante utilizzato e si eseguono i calcoli necessari per la determinazione del titolo esatto del KMnO<sub>4</sub>.

Al completamento stechiometrico della reazione si avrà:  $eq_{\text{titolante}} = eq_{\text{analita}}$

$$eq_{\text{titolante}} = N \cdot V(\text{litri}) = \frac{ml_{\text{titolante}} \cdot N}{1000}$$

$$eq_{\text{titolante}} = \frac{g_{\text{analita}}}{P.E._{\text{analita}}}$$

$$g_{\text{analita}} = \frac{ml_{\text{titolante}} \cdot N \cdot P.E._{\text{analita}}}{1000}$$

# Titolazione di $\text{Fe}^{2+}$ con $\text{KMnO}_4$ 0,1 N standard

Si prepara 1L di una soluzione di  $\text{Fe}^{2+}$  circa 0,01N in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N pesando accuratamente circa 3.92 g di  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sale di Mohr, ferro(II) ammonio solfato esaidrato) e sciogliendoli in un po' di acqua. Si aggiungono poi 28 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , quindi portare a volume di 1L in un matraccio tarato.

50 ml della soluzione di ferro vengono direttamente titolati con la soluzione standardizzata di  $\text{KMnO}_4$

La reazione che ha luogo durante la titolazione è la seguente:



Quindi dall'uguaglianza degli equivalenti si calcola la concentrazione della soluzione di ferro.

