

CHIMICA ANALITICA II con LABORATORIO

IL LABORATORIO

Federico Marini

Dept. Chemistry, University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Assegnazione dei posti

1. Ritirare la chiave del proprio armadietto
2. Inventario
3. Pulizia della vetreria
4. Pulizia delle burette
5. Preparazione dell'essiccatore
6. Compilazione e consegna scheda
7. Norme comportamentali

Assegnazione dei posti

1. Ritirare la chiave del proprio armadietto

2. Inventario

3. Pulizia della vetreria

4. Pulizia delle burette

5. Preparazione dell'essiccatore

6. Compilazione e consegna scheda

7. Norme comportamentali

La chiave sarà riconsegnata **solo al termine di tutte le esercitazioni**

Assegnazione dei posti

1. Ritirare la chiave del proprio armadietto

2. Inventario

3. Pulizia della vetreria

4. Pulizia delle burette

5. Preparazione dell'essiccatore

6. Compilazione e consegna scheda

7. Norme comportamentali

Controllare il corredo individuale segnando sull'apposita scheda eventuali mancanze o stato deteriorato di particolari attrezzature

modalità operative:

- aprire il cassetto ed estrarre con cautela tutti gli oggetti in esso contenuti, poggiandoli sul banco
- individuare i singoli oggetti nella scheda mettendo un segno "di spunta" e riporli man mano di nuovo nel cassetto
- ripetere la stessa procedura per tutti gli oggetti contenuti nell'armadietto
- riconsegnare eventuali oggetti trovati ma non presenti nella scheda

Assegnazione dei posti

1. Ritirare la chiave del proprio armadietto

2. Inventario

3. Pulizia della vetreria

4. Pulizia delle burette

5. Preparazione dell'essiccatore

6. Compilazione e consegna scheda

7. Norme comportamentali



Controllare che le bottiglie siano vuote
(in caso contrario:
chiedere cosa fare al personale di assistenza)

modalità operative:

- lavarle accuratamente con **acqua saponata**, poi con **acqua corrente** ed infine ripassarle con **acqua distillata**. Lasciare scolare bene le ultime acque di lavaggio, asciugarle esternamente ed etichettarle col numero del proprio banco

- lavare in modo analogo i due pesafiltri e consegnarli ponendoli nelle apposite guantiere

- La rimanente vetreria sarà lavata con la stessa procedura, ma **al momento della sua prima utilizzazione**

Assegnazione dei posti

1. Ritirare la chiave del proprio armadietto
2. Inventario
3. Pulizia della vetreria
- 4. Pulizia delle burette**
5. Preparazione dell'essiccatore
6. Compilazione e consegna scheda
7. Norme comportamentali

Le burette devono essere perfettamente pulite
(sono conservate negli appositi armadi)

modalità operative:

- Prendere le proprie burette, montarle sull'apposito sostegno e controllare che, prelevando una soluzione, l'interno della buretta rimanga uniformemente bagnato, senza lasciare goccioline sospese. In caso contrario, è necessario lavarle seguendo la stessa procedura descritta per le bottiglie.
- Conservarle nell'armadio ponendole nella postazione originaria

Assegnazione dei posti

1. Ritirare la chiave del proprio armadietto

2. Inventario

3. Pulizia della vetreria

4. Pulizia delle burette

5. Preparazione dell'essiccatore

6. Compilazione e consegna scheda

7. Norme comportamentali

Controllare lo stato di efficienza dell'essiccatore

modalità operative:

- Stato dell'essiccante (azzurro bene, rosa da sostituire)
- Tenuta del coperchio (deve potersi muovere per scorrimento, ma non sollevarsi)
- Pulizia interna ed esterna
- Etichetta con il numero del banco (sulla base e sul coperchio)



Assegnazione dei posti

1. Ritirare la chiave del proprio armadietto

2. Inventario

3. Pulizia della vetreria

4. Pulizia delle burette

5. Preparazione dell'essiccatore

6. Compilazione e consegna scheda

7. Norme comportamentali

**Completare la scheda in tutte le sue parti
e restituirla firmata**



ATTENZIONE

Lo studente è l'**unico responsabile** del corredo affidatogli e, con la sua firma, si impegna a riconsegnarlo completo alla fine del corso di laboratorio

Assegnazione dei posti

1. Ritirare la chiave del proprio armadietto

2. Inventario

3. Pulizia della vetreria

4. Pulizia delle burette

5. Preparazione dell'essiccatore

6. Compilazione e consegna scheda

7. Norme comportamentali

BANCO N.

Scheda corredo individuale

Ricevo dal Dipartimento di Chimica il seguente materiale per lo svolgimento delle esercitazioni del Corso
Chimica Analitica II con Laboratorio
e mi impegno a restituirlo integro e completo al termine delle esercitazioni

Oggetto	Caratteristiche	Quantità	Nota	Nota studente
Buretta	50 ml	2	armadio burette	
Pallone tarato	250 ml	1	-	
Cilindro graduato	100 ml	1	-	
Cilindro graduato	10 ml	1	-	
Beaker	1000 ml	1	-	
Beaker	600 ml	1	-	
Beaker	400 ml	1	-	
Beaker	100 ml	2	-	
Beuta	300 ml	2	con tappo a smeriglio	
Beuta	300 ml	2	-	
Pesafiltri	-	2	-	
imbuto	vetro - gambo corto	2	travasoluzioni	
imbuto	plastica - gambo corto	1	travasopolveri	
imbuto	vetro - gambo lungo	1	filtrazione p.o.	
Vetro da orologio	grande	2	-	
Vetro da orologio	piccolo	2	-	
Bacchette di vetro	-	2	-	
Essiccatore con piastra	-	1	-	
Bottiglia di vetro	1000 ml	1	tappo a vite	
Bottiglia di vetro	500/1000 ml	2	tappo a vite	
Bottiglia di vetro	500 ml	1	con tappo a smeriglio	
Bottiglia di plastica	1000 ml	1	tappo a vite	
Spruzzetta di plastica	500 ml	1	-	
Spatolina di metallo	-	1	-	
Pinzetta per bilancia	-	1	-	
Occhiali di protezione	-	1	-	

Cognome Nome Matricola.....

Indirizzo

Recapito (tel e/o e-mail)

Data

Firma

Assegnazione dei posti

1. Ritirare la chiave del proprio armadietto
2. Inventario
3. Pulizia della vetreria
4. Pulizia delle burette
5. Preparazione dell'essiccatore
6. Compilazione e consegna scheda

7. Norme comportamentali

SICUREZZA - FUNZIONAMENTO

- Cappotti, borse ed altri oggetti personali devono essere posti negli appositi appendiabiti (portafogli, documenti, etc. in tasca o in altro luogo custodito)
- Entrata ed uscita dal laboratorio deve essere autorizzata
- In laboratorio è **obbligatorio indossare il camice**
- **Non è possibile recuperare analisi** a causa di assenze, anche motivate, salvo specifica autorizzazione del docente.
- Il lavoro è **individuale**: per richieste di chiarimenti e/o aiuto rivolgersi esclusivamente al docente
- Prima di lasciare il laboratorio **controllare** sull'apposita lavagna **eventuali avvisi**

Uso della bilancia



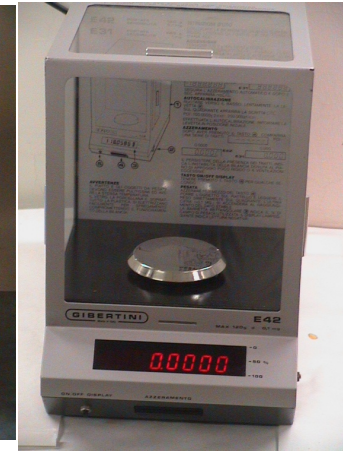
La bilancia

- Strumento per determinare la massa (m) attraverso la misura del peso ($m \times g$).
- Caratteristiche principali:
 - **PORTATA**: Massima quantità pesabile
 - **SENSIBILITÀ**: Spostamento dell'indice per sovraccarico di 1 mg
 - **LEGGIBILITÀ**: Minima quantità rivelabile
- Sensibilità e leggibilità sono inversamente proporzionali alla portata. Le bilance si distinguono in:



TECNICHE
(Leggibilità ≥ 1 mg)

ANALITICHE
(Leggibilità < 1 mg)



La bilancia analitica a due piatti

- Misura masse incognite comparando il loro peso con quello di masse campione.



- Basata su una leva di 1° genere: giogo orizzontale con un fulcro centrale e due supporti laterali, ai quali sono appesi due piattelli.



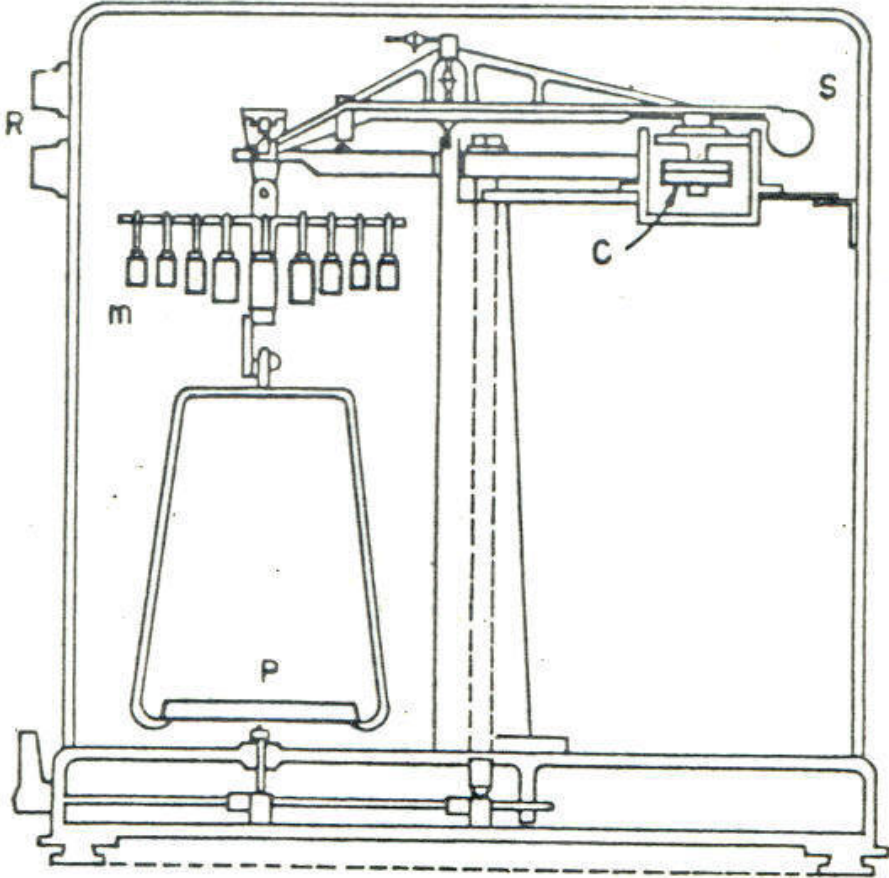
- Scopo della pesata di un corpo a massa incognita: mettere in equilibrio la leva, eguagliandone i momenti rispetto al fulcro centrale con opportuna scelta delle masse campione: $m_1 l_1 = m_2 l_2$



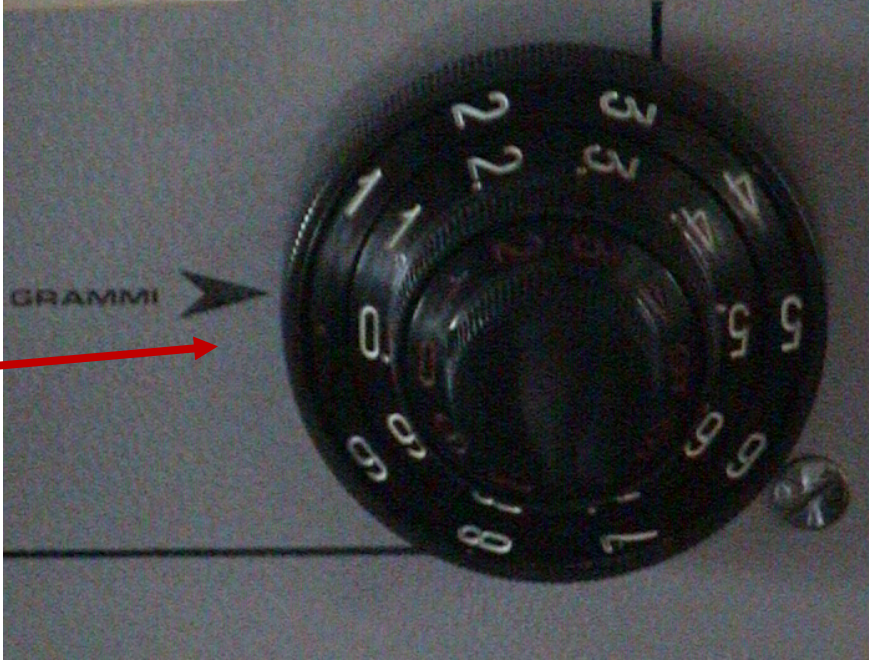
Tecniche di pesata

- PESATA DIRETTA:
 - $m_1 l_1 = m_2 l_2$
 - Richiede la conoscenza diretta della lunghezza dei due bracci della bilancia (oppure che entrambi abbiano lunghezza uguale)
- PESATA PER SOSTITUZIONE (METODO DELLA TARA):
 - Rende la misura indipendente dalla conoscenza di l_1 ed l_2
 - $Tl_1 = m_2 l_2$
 - $Tl_1 = (m_x + m_z) l_2$
 - $m_x = m_2 - m_z$

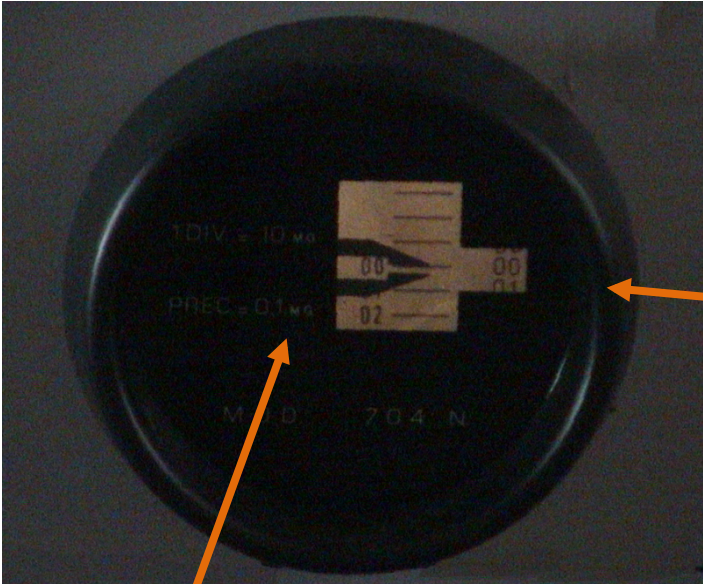
Bilancia analitica monopiatto



Bilancia analitica monopiatta

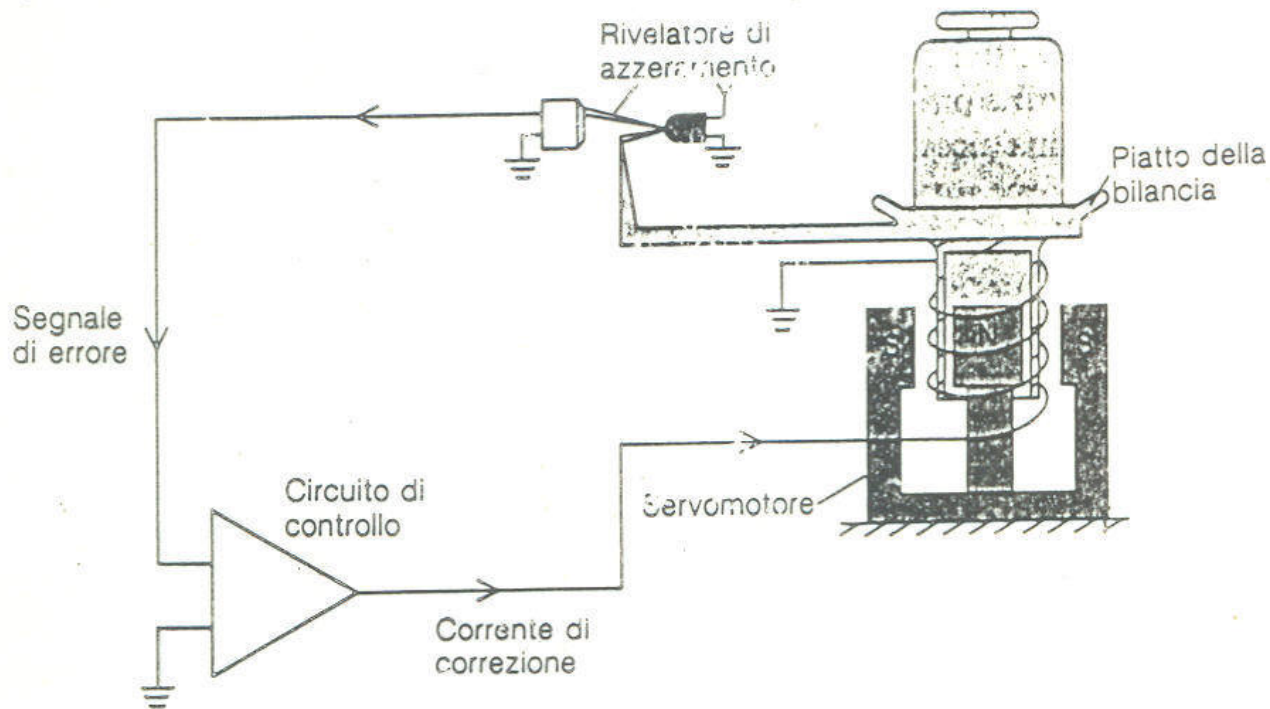


Bilancia analitica monopiatto



Bilance elettroniche

- Compensazione elettromagnetica della forza peso esercitata dal carico posto sul piatto.



Cause di errore nella pesata e precauzioni

- **Problemi di assetto della bilancia:**

1. *posizione livellata su tavolo antivibrante*
2. *ambiente isolato e controllato (temperatura, umidità, fumi, etc.)*
3. *controllo della pulizia del piatto e del vano bilancia*
4. *controllo di riproducibilità dello zero*

- **Manipolazione non corretta della bilancia:**

1. *in posizione di riposo: chiusa, bloccata*
2. *variazioni di carico a giogo bloccato o semi-bloccato*
3. *sganciare e bloccare il giogo lentamente*
4. *sbloccare completamente il giogo solo se si è sicuri di rientrare in scala*
5. *posizionare il campione da pesare al centro del piatto*

- **Manipolazione non corretta del campione:**

1. *i campioni devono essere pesati in appositi contenitori*
2. *contenitori e campioni devono essere pesati a T ambiente ed umidità controllata*
3. *durante la pesata, l'aggiunta/sottrazione del campione nel/dal contenitore deve avvenire sempre al di fuori del vano della bilancia*
4. *i contenitori non devono essere mai toccati con le mani fino a completamento della pesata*
5. *il tempo di esposizione all'aria del campione durante la pesata deve essere ridotto al minimo indispensabile*
6. *sostanze volatili o igroscopiche vanno pesate in contenitori chiusi*

Esercitazione sulla pesata

1. Prove di pesata

2. Determinazione della percentuale d'acqua in un campione

3. Calcolo del grado di idratazione

4. Note

Hanno lo scopo di far apprendere allo studente come eseguire correttamente alcune operazioni di base nel laboratorio analitico:

Pesare con accuratezza un campione

Esercitarsi nella pesata con bilancia analitica, fino ad acquisire una buona padronanza nelle modalità operative.

Esercitazione sulla pesata

1. Prove di pesata

2. Determinazione della percentuale d'acqua in un campione

3. Calcolo del grado di idratazione

4. Note

Esempio di
analisi gravimetrica per volatilizzazione
proposto per verificare l'abilità raggiunta
nella pesata analitica.

Dato un sale idrato, il suo contenuto di acqua può essere determinato pesandolo prima e dopo un opportuno trattamento termico.

La differenza in peso trovata,
divisa per il peso del campione prelevato,
rappresenta il grado di idratazione del campione

Esercitazione sulla pesata

1. Prove di pesata

2. Determinazione della percentuale d'acqua in un campione

3. Calcolo del grado di idratazione

4. Note

- I. Ritirare il pesafiltri con il campione in analisi e **pesarne circa 1 grammo (utilizzando il pesafiltri vuoto ed essiccato)** annotandone il peso esatto.
- II. Riconsegnare il pesafiltri con il campione pesato ponendolo nell'apposita guantiera (nella casella contrassegnata con il proprio numero di banco).
- III. Il campione sarà sottoposto a trattamento termico per un tempo sufficientemente lungo perché l'eliminazione di tutte le sostanze volatili alla temperatura imposta (120°C) sia completa.
- IV. La pesata finale del campione anidro sarà effettuata nella successiva esercitazione.**
- V. Calcolare il grado di idratazione
- VI. Consegnare il risultato finale (relazione)

Esercitazione sulla pesata

1. Prove di pesata

2. Determinazione della percentuale d'acqua in un campione

3. Calcolo del grado di idratazione

4. Note

Nota il peso del campione idrato (pesata iniziale, P_i) e quello del campione anidro (pesata finale, P_f), è possibile calcolare il grado di idratazione del campione:

$$P_i = P_{\text{pesafiltri}} + P_{\text{sale idrato}}$$

$$P_f = P_{\text{pesafiltri}} + P_{\text{sale anidro}}$$

$$P_{H_2O} = P_{\text{sale idrato}} - P_{\text{sale anidro}} = P_i - P_f$$

$$H_2O(\%) = 100 \times \frac{P_{H_2O}}{P_{\text{sale idrato}}}$$

Esercitazione sulla pesata

1. Prove di pesata

2. Determinazione della percentuale d'acqua in un campione

3. Calcolo del grado di idratazione

4. Note

- il materiale da pesare (campioni e vetreria) **deve essere trasportato**, dal laboratorio alla sala bilance e viceversa, **sempre chiuso nell'essiccatore**;
- prima e dopo ogni pesata verificare lo zero della bilancia;
- il pesafiltri ed il suo tappo, dal momento in cui viene ritirato e fino al completamento dell'esperienza, **non devono mai essere toccati con le mani** (usare le apposite pinzette oppure, se il pesafiltri è chiuso, un collarino di carta) e devono essere sempre **poggiati su superfici pulite**.

Acidimetria



Preparazione delle soluzioni di HCl ed NaOH

1. Preparazione della soluzione di HCl

- I. Preparare una soluzione di HCl (circa 0,1 M) prelevando, con pipetta graduata, circa ... mL di HCl conc. e travasarli in un beaker contenente circa 500 mL di acqua distillata.

L'acido cloridrico concentrato è una soluzione circa al 37% (m/m) con densità = 1.186 (g/mL)

Per preparare 1 L di soluzione circa 0.1 M è necessario prelevare 0.1 moli di HCl (PM: 36.5 g/mol) cioè:

$$0.1 \text{ mol} \times 36.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3.65 g_{\text{HCl}}$$

$$3.65 g_{\text{HCl}} / 0.37 \frac{g_{\text{HCl}}}{g_{\text{Soluz.HCl conc.}}} = 9.84 g_{\text{Soluz.HCl conc.}}$$

$$9.84 g_{\text{Soluz.HCl conc.}} / 1.186 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 8.3 \text{ mL}_{\text{Soluz.HCl conc.}}$$

2. Preparazione della soluzione di NaOH

Preparazione delle soluzioni di HCl ed NaOH

1. Preparazione della soluzione di HCl

- I. Preparare una soluzione di HCl (circa 0,1 M) prelevando, con pipetta graduata, circa **8 mL di HCl conc.** e travasarli in un beaker contenente circa 500 mL di acqua distillata.
- II. Mescolare la soluzione e travasarla in bottiglia di vetro, pulita e controllata per la "tenuta" del tappo.
- III. Diluire a circa 1 L con acqua distillata.
- IV. Tappare la bottiglia e rendere omogenea la soluzione (per inversione).
- V. Mettere una etichetta indicante contenuto, titolo approssimato e numero del banco.

2. Preparazione della soluzione di NaOH

Preparazione delle soluzioni di HCl ed NaOH

1. Preparazione della soluzione di HCl

2. Preparazione della soluzione di NaOH

- I. Preparare una soluzione di HCl (circa 0,1 M) pesando, su bilancia tecnica, circa ... g di NaOH in apposito vetro da orologio.



L'idrossido di sodio si presenta in forma di "pasticche" (fortemente igroscopiche e carbonatabili)

Per preparare 1 L di soluzione circa 0.1 M è necessario prelevare 0.1 moli di NaOH (PM: 40.0) cioè:

$$0.1 \text{ mol} \times 40.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4.00 \text{ g}_{\text{NaOH}}$$

Preparazione delle soluzioni di HCl ed NaOH

1. Preparazione della soluzione di HCl

- I. Preparare una soluzione di HCl (circa 0,1 M) pesando, su bilancia tecnica, circa **4 g di NaOH** in apposito vetro da orologio.
- II. Travasarli, quantitativamente, in un beaker e portarli in soluzione con circa 300 mL di acqua distillata.
- III. Mescolare la soluzione e travasarla in bottiglia di plastica, pulita e controllata per la "tenuta" del tappo.
- IV. Diluire a circa 1 L con acqua distillata.
- V. Tappare la bottiglia e rendere omogenea la soluzione (per inversione).
- VI. Mettere una etichetta indicante contenuto, titolo approssimato e numero del banco.

2. Preparazione della soluzione di NaOH

Determinazione del titolo relativo HCl/NaOH

1. Rilevamento del punto finale con blu timolo

2. Rilevamento del punto finale con rosso metile

3. Note

- I. Prelevare con buretta (precedentemente avvinata, riempita ed azzerata con la soluzione di NaOH) circa 40 mL di tale soluzione, annotandone il volume esatto.
- II. Aggiungere 3 gocce di indicatore (**blu timolo**, campo di viraggio: 8.0– 9.6) e titolare con soluzione di HCl fino a viraggio (da **blu** a **giallo**).
- III. Annotare il volume esatto di titolante impiegato e calcolare il titolo relativo delle due soluzioni dal rapporto dei volumi titolato/titolante utilizzati).

$$C_{rel} = \frac{V_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

- IV. Eseguire almeno tre titolazioni distinte e calcolare il titolo finale dalla media dei risultati ottenuti.

Determinazione del titolo relativo HCl/NaOH

1. Rilevamento del punto finale con blu timolo

2. Rilevamento del punto finale con rosso metile

3. Note

- I. Prelevare con buretta (precedentemente avvinata, riempita ed azzerata con la soluzione di NaOH) circa 40 mL di tale soluzione, annotandone il volume esatto.
- II. Aggiungere 3 gocce di indicatore (**rosso metile**, campo di viraggio: 4.2 – 6.2) e titolare con soluzione di HCl fino a viraggio (da **giallo** a **rosso**).
- III. Annotare il volume esatto di titolante impiegato e calcolare il titolo relativo delle due soluzioni dal rapporto dei volumi titolato/titolante utilizzati).

$$C_{rel} = \frac{V_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

- IV. Eseguire almeno tre titolazioni distinte e calcolare il titolo finale dalla media dei risultati ottenuti.

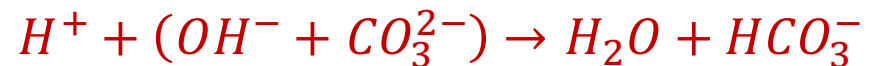
Determinazione del titolo relativo HCl/NaOH

1. Rilevamento del punto finale con blu timolo

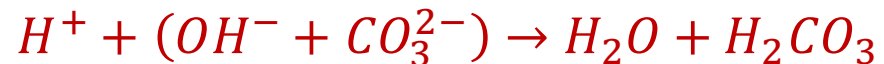
2. Rilevamento del punto finale con rosso metile

3. Note

- La presenza di carbonati nella soluzione di NaOH causerà un valore del **titolo della soluzione alcalina diverso** a seconda che il punto di arresto sia preso al viraggio (completo) del blu timolo (pH \approx 8) o al viraggio (completo) del rosso metile (pH \approx 4).
- Nel primo caso, infatti, lo ione carbonato sarà neutralizzato fino a **bicarbonato (alcalinità parziale)**



- Nel secondo sarà trasformato in **acido carbonico (alcalinità totale)**.



Standardizzazione della soluzione di HCl

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Pesata della sostanza madre
3. Titolazione fino al primo viraggio
4. Ebollizione e nuovo viraggio
5. Note finali
6. Calcolo del titolo

L'esercitazione consiste nella determinazione del titolo esatto di una soluzione di acido cloridrico circa 0,1 M utilizzando Na_2CO_3 (anidro) come sostanza madre.

Standardizzazione della soluzione di HCl

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

Ritirare il pesafiltri contenente la sostanza madre (Na_2CO_3) per la standardizzazione della soluzione di acido cloridrico.

Lasciare raffreddare in essiccatore.

Nell'attesa di poter effettuare la pesata:

- Predisporre **la vetreria** necessaria per l'analisi

2. Pesata della sostanza madre

3. Titolazione fino al primo viraggio

4. Ebollizione e nuovo viraggio

5. Note finali

6. Calcolo del titolo

Per questa titolazione servono:

- Vetrini da orologio (puliti, asciutti ed essiccati in stufa)
- Beute pulite ed asciutte (esternamente)
- Una buretta pulita, avvinata con la soluzione titolante (HCl), riempita ed azzerata.

Standardizzazione della soluzione di HCl

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Pesata della sostanza madre

Pesare, in vetro da orologio, circa 200 mg di Na_2CO_3 (sostanza madre) annotandone il peso esatto.

3. Titolazione fino al primo viraggio

4. Ebollizione e nuovo viraggio

5. Note finali

6. Calcolo del titolo

Il calcolo della quantità di campione da pesare presume la conoscenza di:

- concentrazione del titolante (HCl 0.1 M)
- sostanza titolata (Na_2CO_3) e PM (106.0)
- stechiometria della reazione al punto di equivalenza (2:1)

Per utilizzare nella titolazione un volume di HCl compreso tra 35 e 45 mL circa sarà necessario pesare **circa 180 - 240 mg** di Na_2CO_3 (l'importante è conoscere con esattezza la quantità di standard pesato).

$$0.1\text{M} \times 35\text{mL} < n_{\text{HCl}} < 0.1\text{M} \times 45\text{mL}$$
$$3.5\text{ mmol} < n_{\text{HCl}} < 4.5\text{ mmol}$$

$$1.75\text{ mmol} < n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} < 2.25\text{ mmol}$$

$$1.75\text{ mmol} \times 106.0\text{ gmol}^{-1} < P_{\text{Na}_2\text{CO}_3} < 2.25\text{ mmol} \times 106.0\text{ gmol}^{-1}$$
$$185.5\text{ mg} < P_{\text{Na}_2\text{CO}_3} < 238.5\text{ mg}$$

Standardizzazione della soluzione di HCl

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Pesata della sostanza madre

3. Titolazione fino al primo viraggio

Travasare quantitativamente (aiutandosi con l'imbuto per il travaso delle polveri) il sale in una beuta da 250 ml, lavando vetrino ed imbuto con circa 50 ml di acqua distillata ed agitando fino alla sua completa dissoluzione.

Aggiungere alla soluzione 3 gocce di indicatore (**rosso metile**) e titolare con la soluzione di HCl fino a viraggio (da giallo a rosso-arancio).

4. Ebollizione e nuovo viraggio
5. Note finali
6. Calcolo del titolo

$$\text{pH}_{\text{eq}} = 3.9$$

viraggio rosso metile tra pH 6.2 e 4.2

Il viraggio dell'indicatore avviene in modo lento e graduale (a causa della grande capacità tamponante della coppia $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$), e non consente di apprezzare con precisione il punto finale della titolazione.

Tuttavia, poiché il rosso metile vira completamente appena prima del punto di equivalenza, sospendendo la titolazione a questo punto (viraggio quasi completo) è possibile eliminare la maggior parte del tampone di pH formatosi e completare poi la titolazione ottenendo così un viraggio molto più rapido e netto.

Standardizzazione della soluzione di HCl

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Pesata della sostanza madre
3. Titolazione fino al primo viraggio

4. Ebollizione e nuovo viraggio

Sospendere la titolazione e **bollire la soluzione** per qualche minuto.

5. Note finali
6. Calcolo del titolo

$$\text{pH}_{\text{eq}} = 3.9$$

viraggio rosso metile tra pH 6.2 e 4.2

Il riscaldamento all'ebollizione della soluzione consente di eliminare rapidamente la CO_2 formatasi.

Questo processo provoca uno spostamento dell'equilibrio ($\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$) verso destra con conseguente idrolisi alcalina della soluzione.

L'aumento del pH della soluzione fa regredire il viraggio dell'indicatore (verso il giallo) e consente di completare la titolazione ottenendo un viraggio finale più rapido e netto.

Standardizzazione della soluzione di HCl

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Pesata della sostanza madre
3. Titolazione fino al primo viraggio

4. Ebollizione e nuovo viraggio

Sospendere la titolazione e bollire la soluzione per qualche minuto. Poi **raffreddare sotto acqua corrente** e completare la titolazione fino a viraggio completo dell'indicatore (da giallo a rosso).

5. Note finali
6. Calcolo del titolo

Il raffreddamento della soluzione è necessario per riportare la soluzione a temperatura ambiente (alla quale sono state determinate le costanti di equilibrio utilizzate per il calcolo della curva di titolazione e dell'intervallo di viraggio dell'indicatore).

Standardizzazione della soluzione di HCl

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Pesata della sostanza madre
3. Titolazione fino al primo viraggio
4. Ebollizione e nuovo viraggio

5. Note finali

Se per quest'ultima operazione è stato necessario aggiungere **più di 5 o 6 gocce di titolante**, ripetere l'operazione di riscaldamento. Annotare il volume esatto di titolante impiegato.

6. Calcolo del titolo

Una quantità di titolante aggiunta per il viraggio completo dell'indicatore relativamente grande (5 o 6 gocce è un volume puramente indicativo) sta a significare che il viraggio è avvenuto ancora con relativa lentezza (la titolazione è stata sospesa ed il riscaldamento effettuato in un punto ancora troppo lontano da quello di equivalenza).

Standardizzazione della soluzione di HCl

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Pesata della sostanza madre
3. Titolazione fino al primo viraggio
4. Ebollizione e nuovo viraggio
5. Note finali

6. Calcolo del titolo

Calcolare **il titolo** della soluzione standard di HCl.

Reazione su cui è basata la
titolazione



Ipotesi di calcolo:

$$\text{peso} (\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.2150 \text{ g}$$

$$V_f (\text{HCl}) = 40.25 \text{ mL}$$

$$\text{mmoli} (\text{Na}_2\text{CO}_3) = 215.0/106.0 = 2.0283$$

$$C (\text{HCl}) = 2 \cdot (2.0283/40.25) = 0.1007_8 \text{ M}$$

- *Le prime 4 cifre dovrebbero essere tutte significative.*
- *La quinta cifra viene comunque riportata per evitare un eccessivo arrotondamento sul risultato finale (media delle singole determinazioni).*

Standardizzazione della soluzione di HCl

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Pesata della sostanza madre
3. Titolazione fino al primo viraggio
4. Ebollizione e nuovo viraggio
5. Note finali

6. Calcolo del titolo

Calcolare il titolo della soluzione standard di HCl.

Eseguire almeno **tre titolazioni distinte e calcolare il risultato finale.**

Il metodo consente di determinare il titolo relativo delle due soluzioni con un'incertezza di circa $\pm 0,1\%$.

Pertanto, i singoli risultati ottenuti nelle n determinazioni (almeno 3) non debbono scartare dalla loro media più dello 0,1-0,2%.

Ad esempio:

- 1) 0.10078
- 2) 0.10102
- 3) 0.10055

media = $0.1007_8 \rightarrow 0.1008 \text{ M}$

scarti delle singole determinazioni:

- 1) -0.02%
- 2) -0.21%
- 3) 0.25%

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Titolazione del primo protone
3. Calcolo del titolo (I protone)
4. Titolazione del secondo protone
5. Calcolo del titolo (II protone)
6. Note per la relazione

L'esercitazione consiste nel determinare la quantità (grammi) di H_3PO_4 presente nel campione (titolazione alcalimetrica) e nel valutare i risultati ottenuti arrestando la titolazione rispettivamente al primo ed al secondo punto di equivalenza.

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

Ritirare la beuta contenente la soluzione del campione in analisi e travasarne quantitativamente il contenuto in pallone tarato da 250 mL (aiutandosi con l'imbutto di vetro a gambo corto), lavando accuratamente la beuta e l'imbutto stesso.

Portare esattamente a volume di 250 mL con acqua distillata e rendere omogenea la soluzione mescolandola più volte *per inversione*.

2. Titolazione del primo protone
3. Calcolo del titolo (I protone)
4. Titolazione del secondo protone
5. Calcolo del titolo (II protone)
6. Note per la relazione

Questa operazione preliminare (diluizione del campione a volume esattamente noto) è necessaria quando è richiesta la determinazione della quantità assoluta (e non della concentrazione) del contenuto dell'analita in un campione (in soluzione).

In questo modo, eseguendo l'analisi su un'aliquota della soluzione, è possibile estrapolare il risultato all'intero volume.

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Titolazione del primo protone

Prelevare, in beuta da 250 mL, **circa 40 mL** della soluzione in analisi, annotando il volume esatto.

3. Calcolo del titolo (I protone)

4. Titolazione del secondo protone

5. Calcolo del titolo (II protone)

6. Note per la relazione

Il volume del campione prelevato deve essere esattamente noto (per estrapolare il risultato all'intero volume).

Il volume consigliato (circa 40 mL) tiene conto:

- delle **concentrazioni** (circa 0.1 M) delle soluzioni (titolante e titolata);
- della **stechiometria** (1:1) della reazione di neutralizzazione;
- del **tipo di burette** utilizzate (50 mL).

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Titolazione del primo protone

Prelevare, in beuta da 250 mL, circa 40 mL della soluzione in analisi, annotando il volume esatto.

Aggiungere 1 goccia di **indicatore** arancio metile e 5 gocce di indicatore verde di bromocresolo.

3. Calcolo del titolo (I protone)

4. Titolazione del secondo protone

5. Calcolo del titolo (II protone)

6. Note per la relazione

- L'uso di un **indicatore misto** è consigliato quando la variazione del pH intorno al punto di equivalenza è troppo piccola per ottenere una buona precisione con un indicatore semplice (viraggio lento con insufficiente variazione cromatica).
- Esso, infatti, ha una più ampia gamma di variazioni cromatiche all'interno del proprio intervallo di viraggio (**sovrapposizione dei viraggi dei due indicatori in miscela**) e, quindi, consente di ottenere risultati più riproducibili.
- Gli **indicatori schermati** sono ottenuti invece per **mescolamento di un indicatore semplice con un colorante**. Quest'ultimo, scelto con un colore "complementare" a quello dell'indicatore al punto di viraggio, produrrà una colorazione "neutra" proprio a quel valore di pH.

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Titolazione del primo protone

Prelevare, in beuta da 250 mL, circa 40 mL della soluzione in analisi, annotando il volume esatto.

Aggiungere 1 goccia di indicatore arancio metile e 5 gocce di indicatore verde di bromocresolo.

Titolare con la soluzione standard di NaOH fino a **viraggio dell'indicatore**: colorazione della soluzione verde con tonalità azzurra (scomparsa tonalità gialla).

3. Calcolo del titolo (I protone)

4. Titolazione del secondo protone

5. Calcolo del titolo (II protone)

6. Note per la relazione

La sequenza cromatica dell'indicatore misto impiegato (rapporto AM:VB=1:5) sarà:

arancio - giallo - verde - azzurro

il $\text{pH}_{\text{fin}} = 4.7$ è individuabile dal colore verde della soluzione (privo di tonalità gialla).

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Titolazione del primo protone

3. Calcolo del titolo (I protone)

Annotare il volume esatto di titolante impiegato e **calcolare la quantità totale (grammi) di acido fosforico** nel campione in analisi (usare il titolo dell'alcalinità totale se diversa da quella parziale).

Eeguire almeno tre titolazioni distinte.

4. Titolazione del secondo protone
5. Calcolo del titolo (II protone)
6. Note per la relazione

Reazione su cui è basata la titolazione
$$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$$

Ipotesi di calcolo:

$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 39.95 \text{ mL (PM: } 97,994 \text{ g/mol)}$$

$$V_f(\text{NaOH}) = 38.25 \text{ mL}$$

$$C(\text{NaOH}) = 0.1027 \text{ M}$$

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = (38.25 \cdot 0.1027) / (39.95) = 0.0983_3 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} g(\text{H}_3\text{PO}_4) &= C(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{tot}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot \text{PM}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \\ &= 0.0983_3 \text{ M} \cdot 0.25 \text{ L} \cdot 97,994 \text{ g/mol} = 2.408_9 \text{ g} \end{aligned}$$

- *Le prime 4 cifre dovrebbero essere tutte significative.*
- *La quinta cifra viene comunque riportata per evitare un eccessivo arrotondamento sul risultato finale (media delle singole determinazioni).*

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Titolazione del primo protone
3. Calcolo del titolo (I protone)

4. Titolazione del secondo protone

Prelevare, in beuta da 250 mL, **circa 20 mL** della soluzione in analisi, annotando il volume esatto.

5. Calcolo del titolo (II protone)
6. Note per la relazione

Il volume del campione prelevato deve essere esattamente noto (per estrapolare il risultato all'intero volume).

Il volume consigliato (circa 20 mL) tiene conto:

- delle **concentrazioni** (circa 0.1 M) delle soluzioni (titolante e titolata);
- della **stechiometria** (2:1) della reazione di neutralizzazione;
- del **tipo di burette** utilizzate (50 mL).

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Titolazione del primo protone
3. Calcolo del titolo (I protone)

4. Titolazione del secondo protone

Prelevare, in beuta da 250 mL, circa 20 mL della soluzione in analisi, annotando il volume esatto.

Aggiungere 3 gocce di indicatore blu timolo.

Titolare con la soluzione standard di NaOH fino a **viraggio completo dell'indicatore**.

5. Calcolo del titolo (II protone)
6. Note per la relazione

La sequenza cromatica dell'indicatore blu timolo impiegato sarà:

rosso - giallo - blu

il $\text{pH}_{\text{eq}} = 9.7$ è individuabile dal viraggio completo dell'indicatore.

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Titolazione del primo protone
3. Calcolo del titolo (I protone)
4. Titolazione del secondo protone

5. Calcolo del titolo (II protone)

Annotare il volume esatto di titolante impiegato e **calcolare la quantità totale (grammi) di acido fosforico** nel campione in analisi (usare il titolo dell'alcalinità parziale se diversa da quella totale).
Eseguire almeno tre titolazioni distinte.

6. Calcolo del titolo

Reazione su cui è basata la titolazione
$$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{OH}^- = \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Ipotesi di calcolo:

$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 20.15 \text{ mL (PM: 97,994 g/mol)}$$

$$V_f(\text{NaOH}) = 38.55 \text{ mL}$$

$$C(\text{NaOH}) = 0.1027 \text{ M}$$

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = (38.55 * 0.1027) / (2 * 20.15) = 0.0982_4 \text{ M}$$

$$g(\text{H}_3\text{PO}_4) = C(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$* V_{\text{tot}}(\text{H}_3\text{PO}_4) * \text{PM}(\text{H}_3\text{PO}_4) =$$

$$= 0.0982_4 \text{ M} * 0.25 \text{ L} * 97,994 \text{ g/mol} = 2.406_7 \text{ g}$$

- *Le prime 4 cifre dovrebbero essere tutte significative.*
- *La quinta cifra viene comunque riportata per evitare un eccessivo arrotondamento sul risultato finale (media delle singole determinazioni).*

Alcalimetria: dosaggio dell'acido fosforico

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Titolazione del primo protone
3. Calcolo del titolo (I protone)
4. Titolazione del secondo protone
5. Calcolo del titolo (II protone)

6. Note per la relazione

Consegnare il risultato compilando una breve relazione seguendo lo schema prefissato (**lasciare distinti i valori trovati nella titolazione al primo ed al secondo punto di equivalenza**).

I risultati trovati arrestando la titolazione al primo e al secondo punto di equivalenza non possono essere mediati tra di loro a causa della possibile presenza di un diverso errore sistematico dovuto a:

- diverso indicatore (errore di titolazione)
- diverse interferenze (al pH_f)
- carbonatazione della soluzione di NaOH

Se una soluzione di NaOH (non priva di carbonati) viene titolata usando ftalato acido di potassio come standard ($\text{pH}_{\text{eq}} = 9$), il titolo trovato sarà riferito alla sua **alcalinità parziale** e, quindi, **idoneo solo per la determinazione dell'acido fosforico mediante titolazione del 1°+2° protone ($\text{pH}_f = 9.7$)**.

Titolando solo 1° protone ($\text{pH}_f = 4.7$) verrebbe utilizzata, invece, la sua **alcalinità totale** (che è tanto più diversa da quella parziale quanto maggiore sarà il suo grado di carbonatazione), causando un errore sistematico (per difetto).

Nell'esperienza: utilizzare i due titoli distinti trovati per NaOH (rosso metile e blu timolo)

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

L'esercitazione consiste nel determinare la concentrazione (percentuale) di Cl^- presente nel campione (titolazione argentometrica diretta: metodo di Mohr).

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

È possibile preparare una soluzione di Ag^+ a titolo esattamente noto direttamente per pesata, solubilizzando l'argento metallico puro in HNO_3 (ma la soluzione sarà fortemente acida) oppure sciogliendo in acqua un suo sale (AgNO_3 che si può ottenere con grado di purezza $>$ del 99.9%).

Tuttavia, poiché a causa della **relativa scarsa stabilità della soluzione** è necessario controllare spesso il suo titolo esatto, in genere si prepara una soluzione a titolo approssimato e poi si procede alla sua standardizzazione, utilizzando il metodo di Mohr.

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

a. Operazioni preliminari

Ritirare il pesafiltri contenente **la sostanza madre** per la standardizzazione della soluzione di AgNO_3 . Lasciare raffreddare in essiccatore.

- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

La sostanza madre è il **cloruro di sodio** (anidro) con grado di purezza maggiore del 99.9%.

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

a. Operazioni preliminari

Ritirare il pesafiltri contenente la sostanza madre per la standardizzazione della soluzione di AgNO_3 . Lasciare raffreddare in essiccatore.

Ritirare la bottiglia con la **soluzione di argento nitrato** da titolare (circa 0,1 M).

- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

La soluzione di argento nitrato deve essere conservata al riparo della luce (in bottiglia di vetro scuro) poiché è fotosensibile, cioè l'energia luminosa può accelerare la cinetica della reazione di riduzione Ag^+/Ag^0 (da parte di eventuali sostanze organiche presenti in soluzione).

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione (metodo di Mohr)

Pesare **circa 200 mg di NaCl** (sostanza madre) annotando il peso esatto.

c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione (metodo di Mohr)

c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

NaCl p.m. 58.46

$$0.1\text{M} \times 35\text{mL} < n_{\text{AgNO}_3} < 0.1\text{M} \times 45\text{mL}$$

$$3.5 \text{ mmol} < n_{\text{AgNO}_3} < 4.5 \text{ mmol}$$

$$3.5 \text{ mmol} \times 58.46 \text{ g mol}^{-1} < P_{\text{NaCl}} < 4.5 \text{ mmol} \times 58.46 \text{ g mol}^{-1}$$

$$204.6 \text{ mg} < P_{\text{NaCl}} < 263.1 \text{ mg}$$

Per usare nella titolazione un volume di AgNO_3 (circa 0.1 M) compreso tra 35 e 45 mL sarà necessario pesare circa 200-260 mg di NaCl.

L'importante è conoscere il peso esatto dello standard prelevato.

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione (metodo di Mohr)

Pesare circa 200 mg di NaCl (sostanza madre) annotando il peso esatto.

Travasare quantitativamente in beuta da 250 mL con circa 50 mL di acqua distillata. Mescolare fino a completa dissoluzione del sale, aggiungere 1 mL di indicatore (K_2CrO_4 soluzione al 5%)

c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione (metodo di Mohr)

c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

K_2CrO_4 p.m. 194.2
All'equivalenza, $p\text{Cl}=4.87$

Affinché la precipitazione del cromato arrivi all'equivalenza:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s,\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \sqrt{\frac{K_{s,\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4}}{[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}]}}$$

Ovvero:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{s,\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4} [\text{Cl}^-]_{eq}^2}{K_{s,\text{AgCl}}^2} = 0.014M$$

A quella concentrazione, il cromato darebbe un colore troppo intenso alla soluzione, rendendo difficile rilevare il viraggio. Per questo, si utilizza una concentrazione minore (0.003M)

Non è necessario fare il "bianco" per l'indicatore perché l'errore di titolazione è trascurabile (< 0,1%).

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione (metodo di Mohr)

Pesare circa 200 mg di NaCl (sostanza madre) annotando il peso esatto.

Travasare quantitativamente in beuta da 250 mL con circa 50 mL di acqua distillata. Mescolare fino a completa dissoluzione del sale, aggiungere 1 mL di indicatore (K_2CrO_4 soluzione al 5%) e titolare con la soluzione di argento nitrato fino a viraggio dell'indicatore: **precipitato bianco-sporco** per inizio precipitazione di argento cromato (rosso).

c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione (metodo di Mohr)

c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

Il precipitato di AgCl è perfettamente bianco. Una minima quantità di precipitato rosso (Ag_2CrO_4) è quindi facilmente visibile. Tuttavia è necessario agitare bene la "sospensione" per evitare un viraggio anticipato dell'indicatore a causa dei fenomeni di adsorbimento (la colorazione "bianco-sporco" del precipitato deve essere stabile).

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)

c. Calcolo del titolo di AgNO_3

Annotare il volume esatto di titolante impiegato e **calcolare il titolo della soluzione standard** di argento nitrato.

Eeguire almeno tre titolazioni distinte e trascrivere sulla etichetta della bottiglia il titolo medio calcolato e la data della standardizzazione.

2. Dosaggio dei cloruri

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

Reazione su cui è basata la titolazione
 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$

Ipotesi di calcolo:

$$P(\text{NaCl}) = 0.2159 \text{ g (PM: } 58.46 \text{ g/mol)}$$

$$V_f(\text{AgNO}_3) = 41.25 \text{ mL}$$

$$\text{mmol}(\text{NaCl}) = 215.9 \text{ mg} / 58.46 \text{ g/mol} = 3.6931 \text{ mmol}$$

$$C(\text{AgNO}_3) = 3.6931 \text{ mmol} / 41.25 \text{ mL} = 0.08953 \text{ M}$$

- *Le prime 4 cifre dovrebbero essere tutte significative.*
- *La quinta cifra viene comunque riportata per evitare un eccessivo arrotondamento sul risultato finale (media delle singole determinazioni).*

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

Il procedimento di analisi è del tutto analogo a quello utilizzato per la standardizzazione della soluzione di AgNO_3 , l'unica variante è che l'analisi sarà svolta su un campione incognito con soluzione di AgNO_3 a titolo esattamente noto

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Titolazione (metodo di Mohr)
 - c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

a. Operazioni preliminari

Pesare circa 200 mg di campione annotandone la quantità esatta

- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

Sulla base dei risultati della prima titolazione, è possibile valutare la quantità ottimale di campione da pesare.

Immaginando di aver trovato, nella prima analisi, una percentuale di circa il 75%, si possono fare i seguenti calcoli:

$$C(\text{AgNO}_3) = 0.08953 \text{ M}$$

$$V_{\text{ottimale}}(\text{AgNO}_3) = 40.00 \text{ mL}$$

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) = 0.08953 \text{ M} * 40.00 \text{ mL} = 3.581 \text{ mmol}$$

$$P(\text{NaCl}) = 3.581 \text{ mmol} * 58.46 \text{ g/mol} = 209.35 \text{ mg}$$

$$P(\text{campione}) = 209.35 \text{ mg} / 0.75 = 279.1 \text{ mg}$$

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Titolazione (metodo di Mohr)
 - c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (Metodo di Mohr)**

La titolazione viene eseguita analogamente a quanto descritto al punto 1.b

- c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Titolazione (metodo di Mohr)
 - c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (Metodo di Mohr)

c. Calcolo della percentuale di cloruri

Annotare il volume esatto di titolante impiegato e **calcolare la percentuale di cloruri (espressa come cloruro di sodio) nel campione.**

Eeguire almeno tre titolazioni distinte e trascrivere sulla etichetta della bottiglia il titolo medio calcolato e la data della standardizzazione.

3. Note

Reazione su cui è basata la
titolazione



Ipotesi di calcolo:

$$P(\text{campione}) = 0.2924 \text{ g}$$

$$V_f(\text{AgNO}_3) = 39.75 \text{ mL}$$

$$C(\text{AgNO}_3) = 0.08953 \text{ M}$$

$$\text{mmol}(\text{NaCl}) = 39.75 \text{ mL} * 0.08953 \text{ M} = 3.5588 \text{ mmol}$$

$$P(\text{NaCl}) = 3.5588 \text{ mmol} * 58.46 \text{ g/mol} = 0.2080 \text{ g}$$

$$\%(\text{NaCl}) = 100 * (0.2080 \text{ g} / 0.2924 \text{ g}) = 71.15\%$$

Argentometria: dosaggio dei cloruri

Scopo dell'esercitazione

1. Standardizzazione della soluzione di AgNO_3

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (metodo di Mohr)
- c. Calcolo del titolo di AgNO_3

2. Dosaggio dei cloruri

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (Metodo di Mohr)
- c. Calcolo della percentuale di cloruri

3. Note

Nelle titolazioni con formazione di precipitato, è assolutamente necessario agitare continuamente ed energicamente la soluzione per ridurre al minimo la co-precipitazione di altre specie indesiderate (fenomeni di adsorbimento).

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Metodo per spostamento
 - a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA
3. Standardizzazione
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Titolazione (per spostamento)
 - c. Calcolo del titolo dell'EDTA

L'esercitazione consiste nella determinazione del titolo esatto di una soluzione di EDTA circa 0.05 M utilizzando CaCO_3 (anidro) come sostanza madre.

L'EDTA non è sostanza madre, quindi si prepara una soluzione a titolo approssimato pesando un'opportuna quantità del suo sale bisodico (sale solubile in acqua) e sciogliendolo nella prevista quantità di solvente (se necessario, la soluzione viene filtrata su carta).

Il titolo esatto della soluzione è determinato sperimentalmente titolando una quantità esattamente nota di uno standard primario.

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

Ritirare il pesafiltri contenente il **calcio carbonato**, sostanza madre per la standardizzazione della soluzione di EDTA. Lasciare raffreddare in essiccatore.

La sostanza madre è il carbonato di calcio anidro (CaCO_3) con grado di purezza maggiore del 99.9%.

2. Metodo per spostamento

- a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

3. Standardizzazione

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (per spostamento)
- c. Calcolo del titolo dell'EDTA

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

Ritirare il pesafiltri contenente il calcio carbonato, sostanza madre per la standardizzazione della soluzione di EDTA.

Lasciare raffreddare in essiccatore.

Nell'attesa:

- **Ritirare la beuta** contenente la soluzione di EDTA e travasarne quantitativamente il contenuto in pallone tarato da 250 mL. Portare esattamente a volume con acqua distillata e rendere omogenea la soluzione mescolandola più volte per inversione.
- Predisporre una buretta e la vetreria per l'analisi
- Leggere con attenzione tutto il procedimento di analisi

2. Metodo per spostamento

- a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

3. Standardizzazione

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (per spostamento)
- c. Calcolo del titolo dell'EDTA

La beuta contiene la quantità di campione necessaria per preparare 250 mL di soluzione di EDTA (circa 0.05 M) di cui si vuole poi conoscere il titolo esatto.

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Metodo per spostamento

a. **Preparazione della soluzione di Mg-EDTA**

3. Standardizzazione

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (per spostamento)
- c. Calcolo del titolo dell'EDTA

Nelle titolazioni chelometriche, quando il viraggio che si otterrebbe con la titolazione diretta non è soddisfacente, si può usare il metodo per spostamento che consiste nell'aggiungere alla soluzione in analisi un altro metallo (opportunamente scelto) in modo da avvicinare il punto di viraggio dell'indicatore a quello teorico di equivalenza.

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Metodo per spostamento

a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

3. Standardizzazione

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (per spostamento)
- c. Calcolo del titolo dell'EDTA

Il metodo per spostamento, in questo caso, prevede l'aggiunta di Mg^{2+} alla soluzione da titolare per ottenere un viraggio dell'indicatore (NET) più accurato e preciso.

Per evitare di dovere correggere il risultato finale per la quantità di Mg^{2+} aggiunto, quest'ultimo viene introdotto nella forma MgY^{2-} .

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Metodo per spostamento

a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

Prelevare in beuta circa 30 ml di soluzione 0,05 M di magnesio cloruro. Aggiungere 2,5 ml di tampone ammoniacale (pH = 10) e una punta di spatola (0.05 g) di **indicatore NET (miscela all'1% di Nero Eriocromo T in NaCl)**.

3. Standardizzazione

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (per spostamento)
- c. Calcolo del titolo dell'EDTA

L'indicatore NET non è molto stabile in soluzione, pertanto si preferisce utilizzarlo in forma solida.

Poiché la quantità da aggiungere deve essere molto piccola (l'indicatore partecipa alla complessazione del metallo), esso viene "diluito" mescolandolo con un sale inerte.

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Metodo per spostamento

a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

Prelevare in beuta circa 30 ml di soluzione 0,05 M di magnesio cloruro. Aggiungere 2,5 ml di tampone ammoniacale (pH = 10) e una punta di spatola (0.05 g) di indicatore NET (miscela all'1% di Nero Eriocromo T in NaCl).

Titolare con la soluzione di EDTA fino a **viraggio da rosso a blu**.

3. Standardizzazione

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione (per spostamento)
- c. Calcolo del titolo dell'EDTA

Al punto di equivalenza $pMg' = 5.3$

Essendo $\log\beta'_{MgIn} = 5.4$ è necessario arrestare la titolazione nei pressi del "punto di viraggio" del NET (viraggio intermedio).

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Metodo per spostamento

a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

3. Standardizzazione

a. Operazioni preliminari

Pesare **circa 200 mg di CaCO_3** (sostanza madre; PM = 100.09) annotandone il peso esatto.

b. Titolazione (per spostamento)

c. Calcolo del titolo dell'EDTA

CaCO_3 PM 100.09

$0.05\text{M} \times 35\text{mL} < n_{\text{EDTA}} < 0.05\text{M} \times 45\text{mL}$

$1.75\text{ mmol} < n_{\text{EDTA}} < 2.25\text{ mmol}$

$1.75\text{ mmol} \times 100.09\text{ gmol}^{-1} < P_{\text{CaCO}_3} < 2.25\text{ mmol} \times 100.09\text{ gmol}^{-1}$

$175.2\text{ mg} < P_{\text{NaCl}} < 225.2\text{ mg}$

Per usare nella titolazione un volume di EDTA (circa 0.05 M) compreso tra 35 e 45 mL sarà necessario pesare circa 175-225 mg di CaCO_3 .

L'importante è conoscere il peso esatto dello standard prelevato.

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Metodo per spostamento

a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

3. Standardizzazione

a. Operazioni preliminari

Pesare circa 200 mg di CaCO_3 (sostanza madre; PM = 100.09) annotandone il peso esatto.

Travasare quantitativamente in beuta da 250 mL lavando vetrino ed imbuto con circa 30 mL di acqua distillata.

Aggiungere goccia a goccia HCl 2M fino a completa dissoluzione del sale e poi qualche goccia in eccesso. Bollire cautamente la soluzione per alcuni minuti (eliminazione della CO_2) e quindi, dopo raffreddamento, neutralizzarla con soluzione di ammonio idrossido 1:1 (leggero odore di ammoniaca).

b. Titolazione (per spostamento)

c. Calcolo del titolo dell'EDTA

Il carbonato di calcio è un sale poco solubile in acqua.

Pertanto è necessario acidificare la soluzione in modo da trasformare lo ione CO_3^{2-} in H_2CO_3 (spostando l'equilibrio di dissoluzione).

Poiché la titolazione dovrà avvenire in ambiente alcalino, è necessario allontanare l'acido carbonico (CO_2) prima di neutralizzare la soluzione con ammoniaca.

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Metodo per spostamento

a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

3. Standardizzazione

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione (per spostamento)

Aggiungere 7-8 mL di soluzione di complesso magnesio-EDTA, 2.5 mL di tampone ammoniacale e 0.05 g di indicatore.

c. Calcolo del titolo dell'EDTA

La quantità di complesso MgY non deve essere esattamente misurata proprio perché la quantità di Mg^{2+} introdotta è già perfettamente bilanciata da altrettanto Y^{4-} .

Il tampone ammoniacale garantisce che **il pH della soluzione non vari apprezzabilmente durante la titolazione** (la quantità aggiunta è calcolata per una soluzione inizialmente neutra).

0.05 g di indicatore (miscela 1% con NaCl) corrispondono ad una punta di spatola. Regolarsi anche con il colore della soluzione che non deve essere troppo "pallido" né troppo "intenso".

Attenzione che **l'indicatore, essendo aggiunto in forma solida, impiega un po' di tempo per sciogliersi completamente.**

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Metodo per spostamento

a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

3. Standardizzazione

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione (per spostamento)

Aggiungere 7-8 mL di soluzione di complesso magnesio-EDTA, 2.5 mL di tampone ammoniacale e 0.05 g di indicatore.

Titolare con la soluzione di EDTA **fino a viraggio da rosso a blu.**

c. Calcolo del titolo dell'EDTA

Essendo il complesso CaY molto più stabile di quello MgY, e quello CaIn molto meno stabile di quello MgIn, il viraggio dell'indicatore sarà dovuto alla reazione:



cioè la stessa della titolazione del magnesio da solo.

Chelometria: Standardizzazione dell'EDTA

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Metodo per spostamento

a. Preparazione della soluzione di Mg-EDTA

3. Standardizzazione

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione (per spostamento)

c. Calcolo del titolo dell'EDTA

Annotare il volume esatto di titolante impiegato e calcolare il titolo della soluzione standard di EDTA.

Eseguire almeno tre titolazioni distinte.

Consegnare il risultato finale compilando una breve relazione seguendo lo schema prefissato.

Reazione su cui è basata la titolazione



Ipotesi di calcolo:

$$P(\text{CaCO}_3) = 0.2073 \text{ g (PM: } 100.09 \text{ g/mol)}$$

$$V_f(\text{Y}^{4-}) = 43.75 \text{ mL}$$

$$\text{mmol}(\text{CaCO}_3) = 207.3 \text{ mg} / 100.09 \text{ g/mol} = 2.0711 \text{ mmol}$$

$$C(\text{Y}^{4-}) = 2.0711 \text{ mmol} / 43.75 \text{ mL} = 0.0473_4 \text{ M}$$

- *Le prime 4 cifre dovrebbero essere tutte significative.*
- *La quinta cifra viene comunque riportata per evitare un eccessivo arrotondamento sul risultato finale (media delle singole determinazioni).*

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
 - a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)
2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
3. Dosaggio del ferro
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente
 - c. Titolazione
 - d. Calcolo della percentuale di Ferro
4. Note

L'esercitazione prevede il dosaggio (%) del ferro(II) presente in un campione, mediante titolazione con soluzione standard di dicromato di potassio.

Nel procedimento è stato aggiunto (step 3b) anche il trattamento necessario nel caso si volesse determinare il ferro totale ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$)

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

Ritirare dalla stufa il pesafiltri contenente il **potassio dicromato ($K_2Cr_2O_7$)** sostanza madre per la preparazione della soluzione standard del titolante e per la standardizzazione della soluzione di sodio tiosolfato (prevista per la prossima analisi). Lasciare raffreddare in essiccatore. Nell'attesa:

- a. Preparazione della soluzione di $Na_2S_2O_3$ (prossima esperienza)
2. Preparazione della soluzione standard di $Cr_2O_7^{2-}$
3. Dosaggio del ferro
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Periduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente
 - c. Titolazione
 - d. Calcolo della percentuale di Ferro
4. Note

Le soluzioni di dicromato in H_2O sono stabili indefinitamente.

A T ambiente, le titolazioni con dicromato possono essere condotte anche in acido cloridrico 1-2 M (a differenza di quanto accade per il permanganato).

Le soluzioni di dicromato sono meno sensibili alle sostanze organiche di quelle di permanganato.

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)

Preparare **una soluzione di sodio tiosolfato (0.1 N)** pesando circa 12 g di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e sciogliendoli in beaker da 600 mL con circa 300 mL di acqua.

2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3. Dosaggio del ferro

- Operazioni preliminari
- Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente
- Titolazione
- Calcolo della percentuale di Ferro

4. Note

Nonostante il tiosolfato di sodio possa essere ottenuto puro abbastanza facilmente, esso non può essere considerato sostanza madre, in quanto subisce molto facilmente efflorescenza (perdita di molecole di H_2O di cristallizzazione).

La reazione della semicoppia è:



Siccome ogni molecola di tiosolfato scambia un elettrone, la normalità coincide con la concentrazione molare:

$$0.1 \text{ N} = 0.1 \text{ M}$$

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)

Preparare una soluzione di sodio tiosolfato (0.1 N) pesando circa 12 g di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e sciogliendoli in beaker da 600 mL con circa 300 mL di acqua. Aggiungere **3 g di sodio tetraborato ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)** e, dopo dissoluzione, travasare la soluzione in bottiglia di vetro scuro. Aggiungere altri 200 mL di acqua e mescolare bene la soluzione (per inversione). Mettere una etichetta indicante il numero del banco ed il contenuto della bottiglia.

2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3. Dosaggio del ferro

- Operazioni preliminari
- Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente
- Titolazione
- Calcolo della percentuale di Ferro

4. Note

Se conservate per tempi medio-lunghi, le soluzioni di tiosolfato possono subire decomposizione per azione batterica (da parte di *Thiobacilli*).

Una delle maniere di prevenire questa decomposizione e l'aggiunta di sodio tetraborato, che svolge azione antibatterica.

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)

2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Pesare con accuratezza circa 0.6 g di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e trasferirli quantitativamente in matraccio tarato da 250 mL con l'aiuto di 50 mL di acqua. Portare in soluzione il sale e poi aggiungere acqua fino al volume esatto di 250 mL. Mescolare accuratamente (per inversione). Calcolare il titolo esatto (N) della soluzione ed annotarlo sul quaderno.

3. Dosaggio del ferro

a. Operazioni preliminari

b. Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente

c. Titolazione

d. Calcolo della percentuale di Ferro

4. Note

Il potassio dicromato (puro e anidro) è una sostanza madre, pertanto è possibile preparare una soluzione a titolo noto mediante pesata (analitica) e diluizione a volume (esattamente noto).

Per calcolare il titolo della soluzione (espresso in "normalità") è necessario conoscere il suo peso equivalente, e quindi il numero di elettroni scambiati, per mole, nella coppia redox:



Pertanto:

$$\text{PM} = 294.22 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow \text{PM} = 49.035 \text{ g eq}^{-1}$$

Per questa esperienza si vuole una soluzione circa **0.05 N**

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)

2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3. Dosaggio del ferro

a. Operazioni preliminari

Ritirare il pesafiltri contenente il campione da analizzare. Pesare con accuratezza circa 0.7 g di campione e trasferirlo quantitativamente in beuta da 250 mL con circa 50 mL di acqua.

b. Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente

c. Titolazione

d. Calcolo della percentuale di Ferro

4. Note

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)

2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3. Dosaggio del ferro

a. Operazioni preliminari

b. Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente

Aggiungere 10 mL di HCl (1:1), scaldare la soluzione fino ad incipiente ebollizione e poi aggiungere (sempre a caldo) **una soluzione di stagno(II) cloruro (SnCl_2), goccia a goccia**, agitando, fino a completa scomparsa della eventuale colorazione gialla della soluzione [quantitativa riduzione del ferro(III) a ferro(II)] più 2 gocce in eccesso.

c. Titolazione

d. Calcolo della percentuale di Ferro

4. Note

La riduzione di Fe^{3+} a Fe^{2+} con Sn^{2+} avviene (a caldo) in soluzione fortemente acida per HCl.



Un largo eccesso di Cl^- è necessario per mantenere in soluzione (in forma di complessi cloridrici) sia Sn^{2+} sia, soprattutto, Sn^{4+} impedendo la precipitazione dei loro ossidi che avverrebbe anche a pH fortemente acido [$\text{p}K_{\text{SnO}_2} = 60$].

Il reattivo riducente deve essere aggiunto in eccesso [per essere certi di aver ridotto tutto il ferro(III)] ma moderato (un largo eccesso potrebbe causare interferenze nella sua successiva eliminazione).

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)

2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3. Dosaggio del ferro

a. Operazioni preliminari

b. Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente

Aggiungere 10 mL di HCl (1:1), scaldare la soluzione fino ad incipiente ebollizione e poi aggiungere (sempre a caldo) una soluzione di stagno(II) cloruro (SnCl_2), goccia a goccia, agitando, fino a completa scomparsa della eventuale colorazione gialla della soluzione [quantitativa riduzione del ferro(III) a ferro(II)] più 2 gocce in eccesso. Raffreddare la soluzione sotto acqua corrente ed aggiungere, rapidamente, 10 mL di soluzione di **mercurio (II) cloruro (HgCl_2)**: si dovrà formare un piccolo precipitato bianco di calomelano (Hg_2Cl_2) (eliminazione dell'eccesso di riducente aggiunto). Lasciare a riposo per 5 minuti.

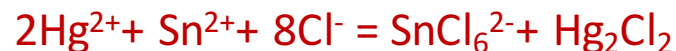
c. Titolazione

d. Calcolo della percentuale di Ferro

4. Note

Prima di procedere alla titolazione è necessario eliminare Sn^{2+} in eccesso (perchè titolabile dal permanganato).

Questo avviene ossidandolo con Hg^{2+}



Il mercurio(I), precipitato come Hg_2Cl_2 (calomelano) [$\text{p}K_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 18$], non interferisce nella successiva titolazione.

Questa reazione avviene a temperatura ambiente evitando locali eccessi di Sn^{2+} [che potrebbero ridurre il mercurio(II) fino a mercurio(0)]

Nota: se non si formasse precipitato (SnCl_2 aggiunto in quantità insufficiente) oppure se il precipitato fosse di colore grigio (SnCl_2 aggiunto in quantità esageratamente in eccesso) sarà necessario ricominciare l'analisi dal principio.

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)

2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3. Dosaggio del ferro

a. Operazioni preliminari

b. Peririduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente

c. Titolazione

Aggiungere 25 mL di acido solforico 2 N, 5 mL di acido fosforico concentrato (85%)

d. Calcolo della percentuale di Ferro

4. Note

L'acido solforico serve a **garantire l'acidità** della soluzione necessaria (potenziale formale coppia $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$).

L'acido fosforico serve a complessare il ferro(III):

- **eliminata la sua colorazione gialla** (che disturberebbe il viraggio dell'indicatore)
- **diminuito il suo potenziale formale** (da 0.77 V a 0.44 V).

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
 - a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)
2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3. Dosaggio del ferro

- a. Operazioni preliminari
- b. Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente

c. Titolazione

Aggiungere 25 mL di acido solforico 2 N, 5 mL di acido fosforico concentrato (85%) e 7 gocce di indicatore (soluzione all'1% di **difenilammina** in acido solforico concentrato). Titolare con la soluzione standard di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sotto costante agitazione fino a viraggio da verde (colore del cromo(III) formatosi per riduzione del dicromato) a grigio-verde con riflessi viola-porpora (il viraggio è netto ma non molto stabile nel tempo).

- d. Calcolo della percentuale di Ferro

4. Note

Questo indicatore redox ha un potenziale di transizione (a $\text{pH} = 0$) di 0.76 V. Sebbene il potenziale al punto di equivalenza sia circa 0.9 V, non si commette alcun errore di titolazione perché "l'anticipo" del suo viraggio è del tutto trascurabile.

Tuttavia è necessario titolare molto lentamente (in vicinanza del punto di equivalenza) agitando bene la soluzione:

1. perché il **viraggio è un po' lento**
2. per **evitare che locali gradienti di concentrazione** della specie ossidante possano "distruggere" l'indicatore organico.

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
 - a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)
2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3. Dosaggio del ferro

- a. Operazioni preliminari
- b. Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente
- c. Titolazione

d. Calcolo della percentuale di Ferro

Annotare il volume esatto di titolante impiegato e calcolare la percentuale di ferro (espressa come Fe) nel campione in analisi. Eseguire almeno tre titolazioni distinte.

Consegnare il risultato finale compilando una breve relazione seguendo lo schema prefissato.

4. Note

Ipotesi di calcolo:

$$\text{peso (Campione)} = 0.6985 \text{ g}$$

$$V_f (\text{Cr}_2\text{O}_7) = 32.75 \text{ mL}$$

$$C (\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0503 \text{ N}$$

$$\text{mg Fe} = (32.75 * 0.0503) * 55.84 = 91.99$$

$$\% \text{ Fe} = (0.09199 / 0.6985) * 100 = 13.169$$

- *Le prime 4 cifre dovrebbero essere tutte significative.*
- *La quinta cifra viene comunque riportata per evitare un eccessivo arrotondamento sul risultato finale (media delle singole determinazioni).*

Dicromatometria: Dosaggio del ferro

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
 - a. Preparazione della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prossima esperienza)

2. Preparazione della soluzione standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3. Dosaggio del ferro
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Preriduzione dell'eventuale Fe^{3+} presente
 - c. Titolazione
 - d. Calcolo della percentuale di Ferro

Oltre a titolare molto lentamente in prossimità del punto di equivalenza, agitando bene la soluzione, è consigliabile aggiungere l'indicatore verso la fine della titolazione per evitare che locali eccessi di titolante possano distruggere l'indicatore stesso durante la titolazione.

4. Note

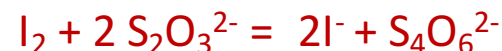
Iodometria: Standardizzazione del tiosolfato

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Standardizzazione della soluzione
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Generazione di I₂
 - c. Titolazione
 - d. Calcolo del titolo di S₂O₃²⁻

Il sodio tiosolfato è il titolante usato per la determinazione dello iodio.

Lo iodio infatti è in grado di ossidarlo "stechiometricamente" a tetrationato (in ambiente acido), secondo la reazione:



Questa stessa reazione è utilizzata per la standardizzazione delle sue soluzioni (Na₂S₂O₃ non è sostanza madre).

Iodometria: Standardizzazione del tiosolfato

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

Ritirare il pesafiltri contenente il potassio bicromato (sostanza madre) per la determinazione del titolo della soluzione di sodio tiosolfato. Lasciare raffreddare in essiccatore.

Nell'attesa:

- predisporre buretta e vetreria per l'analisi
- Leggere con attenzione tutto il procedimento di analisi

2. Standardizzazione della soluzione

- Operazioni preliminari
- Generazione di I_2
- Titolazione
- Calcolo del titolo di $S_2O_3^{2-}$

Iodometria: Standardizzazione del tiosolfato

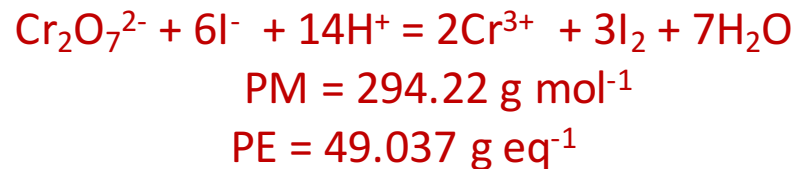
Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione della soluzione

- a. Operazioni preliminari
- b. Generazione di I_2
- c. Titolazione
- d. Calcolo del titolo di $S_2O_3^{2-}$

In questo caso viene utilizzato il dicromato di potassio (sostanza madre) per generare in soluzione una quantità esattamente nota di I_2



Iodometria: Standardizzazione del tiosolfato

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione della soluzione

a. Operazioni preliminari

Pesare circa 0.2 g di $K_2Cr_2O_7$ (sostanza madre) annotandone il peso esatto. Travasarli quantitativamente in beuta a tappo a smeriglio con l'aiuto di circa 50 mL di H_2O . Aggiungere a questa soluzione **6 mL di HCl conc.**

b. Generazione di I_2

c. Titolazione

d. Calcolo del titolo di $S_2O_3^{2-}$

Il dicromato di potassio è un energico ossidante solo in soluzione fortemente acida.



Iodometria: Standardizzazione del tiosolfato

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione della soluzione

a. Operazioni preliminari

Pesare circa 0.2 g di $K_2Cr_2O_7$ (sostanza madre) annotandone il peso esatto. Travasarli quantitativamente in beuta a tappo a smeriglio con l'aiuto di circa 50 mL di H_2O . Aggiungere a questa soluzione 6 mL di HCl conc. e, dopo mescolamento, con cautela, **una punta di spatola di $NaHCO_3$** .

b. Generazione di I_2

c. Titolazione

d. Calcolo del titolo di $S_2O_3^{2-}$

In soluzione fortemente acida l'ossigeno (atmosferico) disciolto in soluzione sarebbe in grado di ossidare lo ioduro a iodio elementare (reazione secondaria indesiderata)



L'aggiunta di bicarbonato genera all'interno della beuta un'atmosfera inerte (la CO_2 è più pesante dell'aria) che impedisce il contatto della soluzione con l'ossigeno dell'aria e favorisce l'allontanamento di quello disciolto.

Iodometria: Standardizzazione del tiosolfato

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione della soluzione

a. Operazioni preliminari

b. Generazione di I_2

Terminato lo sviluppo gassoso (CO_2), senza agitare, aggiungere circa **3 g di potassio ioduro (KI)**

c. Titolazione

d. Calcolo del titolo di $S_2O_3^{2-}$

Lo ioduro è aggiunto in largo eccesso perché lo iodio prodotto sia "equivalente" alla quantità di dicromato pesato.

Iodometria: Standardizzazione del tiosolfato

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione della soluzione

a. Operazioni preliminari

b. Generazione di I_2

Terminato lo sviluppo gassoso (CO_2), senza agitare, aggiungere circa 3 g di potassio ioduro (KI), **chiudere la beuta** con il tappo, mescolare e lasciare a riposo al buio (dentro l'armadietto) per circa 5 minuti. Trascorso questo tempo, aprire con cautela la beuta lavando accuratamente il tappo e le pareti con soluzione di KI al 2% (preparata a parte) al fine di impedire perdite di iodio (volatile).

c. Titolazione

d. Calcolo del titolo di $S_2O_3^{2-}$

La reazione di ossidazione dello ioduro non è istantanea (è necessario aspettare circa 5 minuti prima di titolare lo iodio).

La soluzione durante questo tempo deve essere conservata al buio (la reazione secondaria di ossidazione dello iodio da parte dell'ossigeno dell'aria è catalizzata dalla luce) e la beuta deve essere chiusa (a causa della volatilità dello iodio).

Iodometria: Standardizzazione del tiosolfato

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione della soluzione

a. Operazioni preliminari

b. Generazione di I_2

c. Titolazione

Titolare con soluzione di tiosolfato, prima fino a colorazione della soluzione giallo-verde (giallo per la presenza di iodio libero ancora non titolato + verde per il cromo(III) formatosi per riduzione del dicromato ad opera dello ioduro) e poi, dopo aggiunta di circa 2 mL di soluzione di **indicatore (saldà d'amido)** fino a nuovo viraggio da blu-verde [blu per il complesso di adsorbimento dello iodio sull'amido + verde del cromo(III)] a verde netto.

d. Calcolo del titolo di $S_2O_3^{2-}$

Come indicatore viene usata la salda d'amido (soluzione incolore) che, in presenza di tracce di iodio assume una colorazione azzurra.

Questo colore è dovuto alla formazione di un "complesso di adsorbimento" dello iodio sull'amido.

L'aggiunta della salda d'amido in presenza di una grande quantità di iodio potrebbe "stabilizzare" il complesso colorato e rendere la soluzione colorata in azzurro anche dopo il punto di equivalenza.

Nelle titolazioni iodometriche si sfrutta la funzione "auto-indicatrice" dello iodio (colorazione giallo-chiaro per piccole concentrazioni) in modo da aggiungere la salda d'amido solo poco prima del punto di equivalenza.

Attenzione: il cromo(III) è di colore verde.

Iodometria: Standardizzazione del tiosolfato

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione della soluzione

- a. Operazioni preliminari
- b. Generazione di I_2
- c. Titolazione

d. Calcolo del titolo di $S_2O_3^{2-}$

Annotare il volume esatto di titolante impiegato e calcolare il titolo (N) della soluzione standard di tiosolfato.

Eseguire almeno tre titolazioni distinte e trascrivere sulla etichetta della bottiglia il titolo medio calcolato e la data della standardizzazione.

Ipotesi di calcolo :

$$\text{peso } (K_2Cr_2O_7) = 0,2206 \text{ g}$$

$$PM(K_2Cr_2O_7) = 294.22 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PE(K_2Cr_2O_7) = 49.037 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{meq } (Cr_2O_7) = 220.6/49.037 = 4.4986$$

$$V_f (S_2O_3) = 43.15 \text{ mL}$$

$$C (S_2O_3) = 4.4986/43.15 = 0,1042_6 \text{ N}$$

Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Dosaggio del rame
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Generazione di I_2
 - c. Titolazione
 - d. Calcolo della quantità di rame

L'esercitazione consiste nel determinare la quantità (grammi) di rame(II) presente nel campione (titolazione iodometrica)

Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

Preparare una soluzione di KMnO_4 (circa 0.1 N) pesando (bilancia tecnica) circa 1.6 g di KMnO_4 e sciogliendoli in beaker da 1 L con circa 500 mL di acqua distillata. Coprire il beaker con un vetro da orologio e bollire cautamente per circa 30 minuti. Lasciare raffreddare la soluzione e conservarla, coperta, nell'armadietto.

2. Dosaggio del rame

- a. Operazioni preliminari
- b. Generazione di I_2
- c. Titolazione
- d. Calcolo della quantità di rame

Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Dosaggio del rame

a. Operazioni preliminari

Ritirare la beuta contenente la soluzione di rame(II) da analizzare e **travasarne quantitativamente il contenuto in matraccio tarato da 250 mL**. Portare a volume con acqua e mescolare la soluzione per inversione fino a renderla omogenea.

b. Generazione di I_2

c. Titolazione

d. Calcolo della quantità di rame

Questa operazione preliminare (diluizione del campione a volume esattamente noto) è necessaria quando è richiesta la determinazione della quantità assoluta (e non della concentrazione) del contenuto dell'analita in un campione (in soluzione).

In questo modo, eseguendo l'analisi su un'aliquota della soluzione, è possibile estrapolare il risultato all'intero volume.

Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Dosaggio del rame

a. Operazioni preliminari

Ritirare la beuta contenente la soluzione di rame(II) da analizzare e travasarne quantitativamente il contenuto in matraccio tarato da 250 mL. Portare a volume con acqua e mescolare la soluzione per inversione fino a renderla omogenea.

Prelevare in beuta a tappo smeriglio, circa 40 mL di soluzione di rame **annotandone il volume esatto**.

b. Generazione di I₂

c. Titolazione

d. Calcolo della quantità di rame

Il volume del campione prelevato deve essere esattamente noto (per estrapolare il risultato all'intero volume).

Il volume consigliato (circa 40 mL) tiene conto delle concentrazioni (circa 0.1 N) delle soluzioni (titolante e titolata) e del tipo di burette utilizzate (50 mL).

Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Dosaggio del rame

a. Operazioni preliminari

Ritirare la beuta contenente la soluzione di rame(II) da analizzare e travasarne quantitativamente il contenuto in matraccio tarato da 250 mL. Portare a volume con acqua e mescolare la soluzione per inversione fino a renderla omogenea.

Prelevare in beuta a tappo smeriglio, circa 40 mL di soluzione di rame annotandone il volume esatto. Aggiungere qualche goccia (in genere 1-2 sono sufficienti) di **ammoniaca (1:1)** fino ad incipiente intorbidamento della soluzione e poi 5 mL di acido acetico glaciale.

b. Generazione di I₂

c. Titolazione

d. Calcolo della quantità di rame

La reazione di ossidazione dello ioduro a iodio da parte del rame(II) avviene a pH circa 3.5.

E' necessario quindi prima neutralizzare la soluzione (per eliminare l'eventuale acidità "eccedente") e poi aggiungere una certa quantità (circa 5 mL) di acido acetico (acido debole pK_a circa 4.5).

Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Dosaggio del rame

a. Operazioni preliminari

b. Generazione di I_2

Aggiungere ancora **circa 3 g di KI**, chiudere la beuta,

c. Titolazione

d. Calcolo della quantità di rame

Lo ioduro è aggiunto in largo eccesso perché lo iodio prodotto sia "equivalente" alla quantità di rame(II) prelevato.

Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Dosaggio del rame

a. Operazioni preliminari

b. Generazione di I_2

Aggiungere ancora circa 3 g di KI, chiudere la beuta, mescolare e **lasciare a riposo, al buio, per circa 5 minuti.**

Trascorso questo tempo, aprire con cautela la beuta lavando accuratamente il tappo e le pareti con la soluzione di KI al 2%.

c. Titolazione

d. Calcolo della quantità di rame

La reazione di ossidazione dello ioduro non è istantanea (è necessario aspettare circa 5 minuti prima di titolare lo iodio).

La soluzione durante questo tempo deve essere conservata al buio (la reazione secondaria di ossidazione dello iodio da parte dell'ossigeno dell'aria è catalizzata dalla luce) e la beuta deve essere chiusa (a causa della volatilità dello iodio).

Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Dosaggio del rame

a. Operazioni preliminari

b. Generazione di I_2

c. Titolazione

Titolare con la soluzione standard di tiosolfato, prima fino a colorazione della soluzione giallo chiaro e poi, dopo aggiunta di circa 2 mL di soluzione di indicatore (saldia d'amido) fino a scomparsa del colore azzurro.

d. Calcolo della quantità di rame

Come indicatore viene usata la salda d'amido (soluzione incolore) che, in presenza di tracce di iodio assume una colorazione azzurra.

Questo colore è dovuto alla formazione di un "complesso di adsorbimento" dello iodio sull'amido.

L'aggiunta della salda d'amido in presenza di una grande quantità di iodio potrebbe "stabilizzare" il complesso colorato e rendere la soluzione colorata in azzurro anche dopo il punto di equivalenza.

Nelle titolazioni iodometriche si sfrutta la funzione "auto-indicatrice" dello iodio (colorazione giallo-chiaro per piccole concentrazioni) in modo da aggiungere la salda d'amido solo poco prima del punto di equivalenza.

Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Dosaggio del rame

a. Operazioni preliminari

b. Generazione di I_2

c. Titolazione

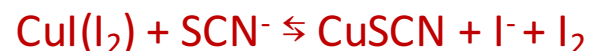
Titolare con la soluzione standard di tiosolfato, prima fino a colorazione della soluzione giallo chiaro e poi, dopo aggiunta di circa 2 mL di soluzione di indicatore (salsa d'amido) fino a scomparsa del colore azzurro.

Infine aggiungere circa **2 g di ammonio tiocianato (NH_4SCN)**, agitare bene e, nella eventualità di un ritorno del colore azzurro, completare ancora la titolazione fino a nuova scomparsa di questo colore.

d. Calcolo della quantità di rame

Il precipitato di ioduro rameoso potrebbe occludere una piccola quantità di iodio (che sfuggirebbe alla titolazione).

Per liberarlo si ricorre ad una reazione di spostamento "trasformando" il precipitato di CuI in $CuSCN$ (meno solubile; $pK_s = 12.7$)



Iodometria: Dosaggio del rame

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Dosaggio del rame

- a. Operazioni preliminari
- b. Generazione di I_2
- c. Titolazione

d. Calcolo della quantità di rame

Annotare il volume esatto di titolante impiegato e **calcolare la quantità totale (grammi) di rame** nel campione in analisi. Eseguire almeno tre titolazioni distinte.

Consegnare il risultato finale compilando una breve relazione seguendo lo schema prefissato.

Ipotesi di calcolo:

$$V_{Cu} = 40.20 \text{ mL}$$

$$PE_{Cu} = 63.57 \text{ g eq}^{-1}$$

$$V_{eq} = 39.25 \text{ mL}$$

$$C_{tit} = 0.1027 \text{ N}$$

$$CCu = (39.25 * 0.1027) / 40.20 = 0.1002_7 \text{ N}$$

$$P_{Cu} = (0.10027 * 63.57) / 4 = 1.5936 \text{ g}$$

- *Le prime 4 cifre dovrebbero essere tutte significative.*
- *La quinta cifra viene comunque riportata per evitare un eccessivo arrotondamento sul risultato finale (media delle singole determinazioni).*

Permanganometria: Standardizzazione di KMnO_4

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Standardizzazione del permanganato
 - a. Operazioni preliminari
 - b. Titolazione
 - c. Calcolo del titolo della soluzione

Il permanganato di potassio non è una sostanza madre, quindi la sua soluzione deve essere standardizzata.

La sua standardizzazione avviene sempre in ambiente acido

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

quindi il titolo ottenuto, se espresso in "normalità", è corretto solo per titolazioni basate sulla suddetta coppia redox.

Nel caso si utilizzasse la stessa soluzione per titolazioni a pH neutro o alcalino

$$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$$

il titolo dovrebbe essere corretto (moltiplicato per 3/5).

Permanganometria: Standardizzazione di KMnO_4

Scopo dell'esercitazione

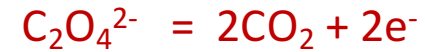
1. Operazioni preliminari

- Ritirare dalla stufa il pesafiltri contenente il sodio ossalato ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), sostanza madre per la standardizzazione della soluzione di KMnO_4 . Lasciare raffreddare in essiccatore. Nell'attesa:

2. Standardizzazione del permanganato

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione
- c. Calcolo del titolo della soluzione

L'ossalato di sodio puro e anidro è lo standard primario normalmente utilizzato per il controllo del titolo esatto di una soluzione di permanganato



PM: 134.0 g mol^{-1}

PE: 67.0 g eq^{-1}

Permanganometria: Standardizzazione di KMnO_4

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

- Ritirare dalla stufa il pesafiltri contenente il sodio ossalato ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), sostanza madre per la standardizzazione della soluzione di KMnO_4 . Lasciare raffreddare in essiccatore. Nell'attesa:
- **Filtrare la soluzione di potassio permanganato preparata durante la precedente analisi.** Per questa operazione predisporre, sull'apposito anello, l'imbuto di vetro per filtrazioni (gambo lungo) con dentro un piccolo batuffolo di lana di vetro. Filtrare lentamente la soluzione di permanganato, avendo cura di non agitarla, in modo da lasciare l'eventuale deposito sul fondo del beaker. La soluzione filtrata viene raccolta in bottiglia di vetro scuro, perfettamente pulita e il più possibile asciutta. Rendere omogenea la soluzione mescolando più volte per inversione. Mettere un'etichetta con numero di banco e contenuto della bottiglia.

2. Standardizzazione del permanganato

- a. Operazioni preliminari
- b. Titolazione
- c. Calcolo del titolo della soluzione

Le soluzioni di permanganato non sono stabili in quanto, anche a pH neutro, sono in grado di ossidare l'acqua ad O_2



Questa reazione ha una cinetica estremamente lenta ma può essere catalizzata:

- dalla luce (conservare in bottiglie di vetro scuro)
- dalla temperatura (le titolazioni con permanganato non possono essere eseguite su soluzioni "bollenti")
- da tracce di MnO_2 (si possono formare per la riduzione di MnO_4^- da parte di tracce di sostanze organiche normalmente presenti nell'acqua deionizzata del laboratorio).

La filtrazione deve avvenire su "filtro" inerte all'azione ossidante del permanganato.

La "lana di vetro" non è un vero filtro, quindi bisogna fare attenzione a non versare nell'imbutto il residuo di MnO_2

Permanganometria: Standardizzazione di KMnO_4

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione del permanganato

a. Operazioni preliminari

Pesare con accuratezza circa 0.2-0.3 g di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e trasferirli quantitativamente in beaker da 400 mL. **Diluire a circa 200 mL**

b. Titolazione

c. Calcolo del titolo della soluzione

A differenza delle altre titolazioni, quelle permanganometriche sono eseguite su campioni relativamente diluiti e quindi si preferisce operare in beaker, agitando la soluzione con una bacchetta di vetro.

Permanganometria: Standardizzazione di KMnO_4

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione del permanganato

a. Operazioni preliminari

Pesare con accuratezza circa 0.2-0.3 g di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e trasferirli quantitativamente in beaker da 400 mL. Diluire a circa 200 mL ed aggiungere 20 mL di soluzione di **acido solforico (1:4)**.

b. Titolazione

c. Calcolo del titolo della soluzione

La titolazione viene eseguita in ambiente acido (1-2 N in acido solforico).

Questo viene aggiunto a partire da una soluzione preparata diluendo l'acido solforico conc. con acqua nel rapporto di circa 1:4 (V/V).

La diluizione dell'acido solforico conc. è fortemente esotermica

Il reattivo è già pronto in laboratorio, ma si ricorda che, se si dovesse preparare, sarebbe necessario aggiungere la quantità calcolata di acido solforico conc. al solvente (acqua) e non viceversa.

La diluizione deve comunque avvenire in un beaker di vetro pyrex di opportuna capacità.

Permanganometria: Standardizzazione di KMnO_4

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione del permanganato

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione

Titolare con la soluzione di permanganato applicando il seguente procedimento: aggiungere prima 1 mL di soluzione di permanganato, **riscaldare a circa 60°C**

c. Calcolo del titolo della soluzione

La cinetica della reazione di ossidazione dell'ossalato da parte del permanganato è piuttosto lenta, ma è catalizzata dalla temperatura e dalla presenza in soluzione di ioni Mn^{2+} .

L'iniziale riscaldamento a 60°C serve, quindi, per "innescare" la reazione redox. Una temperatura più alta potrebbe favorire reazioni secondarie (ossidazione dell'acqua, decomposizione dell'ossalato).

Permanganometria: Standardizzazione di KMnO_4

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione del permanganato

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione

Titolare con la soluzione di permanganato applicando il seguente procedimento: aggiungere prima 1 mL di soluzione di permanganato, riscaldare a circa 60°C , e poi completare la titolazione fino a colorazione della soluzione appena rosa (**persistente almeno 30 secondi**).

c. Calcolo del titolo della soluzione

Il permanganato di potassio ($C=0.1\text{ N}$) è intensamente colorato in viola e può funzionare da "auto-indicatore".

Una sua sola goccia in eccesso è in grado di impartire alla soluzione titolata (se inizialmente incolore) una tenue ma ben visibile colorazione rosa.

Questa colorazione è relativamente stabile (ma lentamente potrebbe scomparire a causa dell'azione riducente del solvente).

Nota: per evitare reazioni secondarie, la titolazione deve essere eseguita sotto costante agitazione (con bacchetta di vetro) evitando la formazione di locali eccessi di reattivo titolante.

Permanganometria: Standardizzazione di KMnO_4

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Standardizzazione del permanganato

a. Operazioni preliminari

b. Titolazione

c. Calcolo del titolo della soluzione

Annotare il volume esatto di titolante impiegato e **calcolare il titolo** della soluzione standard di permanganato. Eseguire almeno tre titolazioni distinte e trascrivere sulla etichetta della bottiglia il titolo medio calcolato e la data della standardizzazione.

Ipotesi:

$$\text{peso}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,2350 \text{ g}$$

$$\text{PM}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134.0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{PE}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 67.0 \text{ g eq}^{-1}$$

$$\text{meq}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 235.0/67.0 = 3.5075$$

$$V_f(\text{MnO}_4) = 33.75 \text{ mL}$$

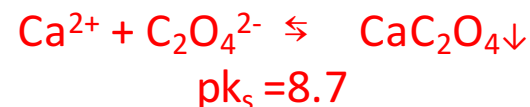
$$C(\text{MnO}_4) = 3.5075/33.75 = 0.1039_2 \text{ N}$$

Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Precipitazione dell'ossalato di calcio
3. Filtrazione e lavaggi del precipitato
4. Ridissoluzione del precipitato
5. Titolazione dell'ossalato
6. Calcoli

Il metodo è basato sulla separazione selettiva e quantitativa del calcio come ossalato (precipitazione in ambiente neutro/debolmente alcalino) secondo la reazione:



Il precipitato viene poi lavato (eliminazione dell'eccesso di ossalato), riportato in soluzione (mediante acidificazione) e, quindi, lo ione ossalato (equivalente al calcio presente nel campione) è determinato mediante titolazione redox (con soluzione standard di KMnO_4).

Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

Ritirare la beuta contenente il campione in analisi e travasarne quantitativamente il contenuto in beaker da 400 mL, diluendolo a circa 200 mL con acqua

2. Precipitazione dell'ossalato di calcio
3. Filtrazione e lavaggi del precipitato
4. Ridissoluzione del precipitato
5. Titolazione dell'ossalato
6. Calcoli

Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Precipitazione dell'ossalato di calcio

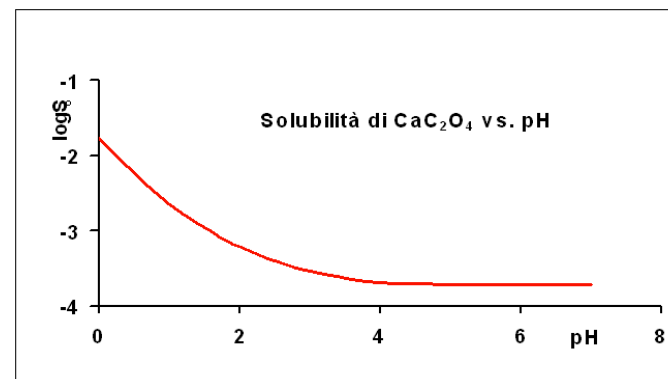
Aggiungere 4 gocce di indicatore Rosso Metile, acidificare con HCl conc. fino a viraggio (da giallo a rosso) più 1 mL in eccesso. Riscaldare la soluzione fino a quasi all'ebollizione, aggiungere 3 g di ammonio ossalato (precedentemente disciolto nella minima quantità di acqua), rendere omogenea la soluzione e neutralizzarla sotto costante agitazione con ammoniaca 1:1 (fino a nuovo viraggio dell'indicatore da rosso a giallo).

3. Filtrazione e lavaggi del precipitato

4. Ridissoluzione del precipitato

5. Titolazione dell'ossalato

6. Calcoli



La curva di solubilità mostra che, a pH molto acido, l'ossalato di calcio è piuttosto solubile (per la protonazione dell'acido ossalico), mentre a pH neutro ha il suo minimo di solubilità.

Per migliorare la purezza del precipitato e la sua filtrabilità, il reattivo precipitante viene aggiunto a pH acido (per minimizzare la precipitazione del sale) e poi si neutralizza lentamente la soluzione con ammoniaca per ottenere la precipitazione completa (in fase omogenea).

Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari

2. Precipitazione dell'ossalato di calcio

Aggiungere 4 gocce di indicatore Rosso Metile, acidificare con HCl conc. fino a viraggio (da giallo a rosso) più 1 mL in eccesso. Riscaldare la soluzione fino a quasi all'ebollizione, aggiungere 3 g di ammonio ossalato (precedentemente disciolto nella minima quantità di acqua), rendere omogenea la soluzione e neutralizzarla sotto costante agitazione con ammoniaca 1:1 (fino a nuovo viraggio dell'indicatore da rosso a giallo).

Lasciare **digerire** il precipitato (CaC_2O_4) nel beaker coperto con vetro da orologio per circa 1 ora, mantenendo la temperatura intorno ai $60/70^\circ\text{C}$ (alla fine del processo di digestione il precipitato deve depositarsi abbastanza rapidamente, lasciando la soluzione limpida).

3. Filtrazione e lavaggi del precipitato

4. Ridissoluzione del precipitato

5. Titolazione dell'ossalato

6. Calcoli

Il processo di digestione serve per purificare il precipitato (**equilibrio dinamico dissoluzione \rightleftharpoons riprecipitazione**) e renderlo più facilmente filtrabile (diminuzione del numero delle "particelle" di precipitato e, quindi, accrescimento delle loro dimensioni).

Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Precipitazione dell'ossalato di calcio

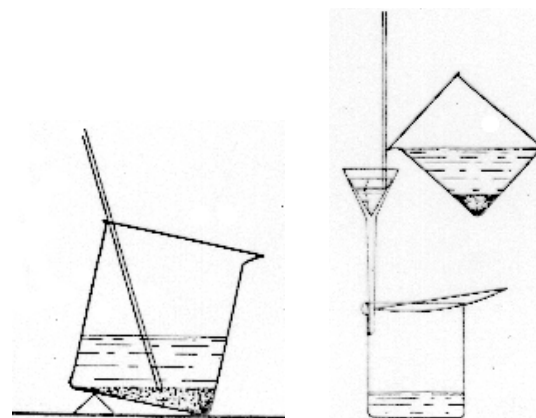
3. Filtrazione e lavaggi del precipitato

Controllare che il pH della soluzione non sia variato apprezzabilmente, lasciare raffreddare e **filtrare** (filtro a fascia azzurra), per decantazione, la soluzione.

4. Ridissoluzione del precipitato
5. Titolazione dell'ossalato
6. Calcoli

La separazione del precipitato dalla soluzione, nel nostro caso viene eseguita mediante **filtrazione a pressione ordinaria**. Questa procedura prevede l'uso dell'imbuto per filtrazioni e di filtri di carta speciale per analisi. Essendo il precipitato da filtrare di micro-cristallino è necessario utilizzare un **filtro "lento"**.

Inoltre, poiché un lavaggio accurato del precipitato può avvenire soltanto nel "beaker" (e non sul filtro), **tutte le filtrazioni dovranno avvenire "per decantazione"**, fino a quando il precipitato sarà perfettamente "pulito".



Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Precipitazione dell'ossalato di calcio

3. Filtrazione e lavaggi del precipitato

Controllare che il pH della soluzione non sia variato apprezzabilmente, lasciare raffreddare e filtrare (filtro a fascia azzurra), per decantazione, la soluzione. Lavare il precipitato con porzioni (circa 30 mL) di acqua fredda **fino a scomparsa dello ione ossalato dalle acque di lavaggio** (1 mL di soluzione filtrata + 5 gocce di H_2SO_4 (1:4) + 1 goccia di soluzione diluita di permanganato non deve, dopo riscaldamento, essere meno intensamente colorata di un bianco dei reattivi).

4. Ridissoluzione del precipitato
5. Titolazione dell'ossalato
6. Calcoli

Tutto ciò che, durante le successive fasi dell'analisi, può essere causa di "errore" deve essere allontanato dal precipitato mediante i lavaggi (eccesso di ossalato).

Nel nostro caso i lavaggi sono fatti con acqua fredda (per mantenere bassa la solubilità del sale).

Il loro numero dipende dalla composizione della soluzione che "bagna" il precipitato e dal rapporto di diluizione che si riesce ad effettuare tra "soluzione di lavaggio" aggiunta e quella residua dopo la filtrazione per decantazione.

Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Precipitazione dell'ossalato di calcio
3. Filtrazione e lavaggi del precipitato

4. Ridissoluzione del precipitato

Completata l'operazione di lavaggio (scomparsa dello ione ossalato anche dal filtro), mettere il beaker (contenente la maggior parte del precipitato) sotto l'imbuto e lavare il filtro con circa 20 ml di acido solforico (1:4) caldo, a piccole porzioni, per **sciogliere tutto il precipitato** in esso contenuto. Bucare poi il filtro con una bacchetta di vetro appuntita e lavare il filtro con getto d'acqua in modo da asportare anche meccanicamente le eventuali tracce di precipitato non disciolto con il trattamento acido.

5. Titolazione dell'ossalato
6. Calcoli

Quando il precipitato (quello presente nel filtro e quello ancora rimasto nel beaker) è pulito sarà riportato in soluzione e riunificato nel beaker originario (questo conterrà adesso tutto il calcio presente nel campione ed una quantità equivalente di ione ossalato)

Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Precipitazione dell'ossalato di calcio
3. Filtrazione e lavaggi del precipitato
4. Ridissoluzione del precipitato

5. Titolazione dell'ossalato

Diluire la soluzione a circa 200 mL con acqua, riscaldare la soluzione fino a completa dissoluzione del precipitato e **titolare a circa 60 °C** con la soluzione standard di potassio permanganato fino al primo rosa persistente.

6. Calcoli

La cinetica della reazione di ossidazione dell'ossalato da parte del permanganato è piuttosto lenta, ma è catalizzata dalla temperatura e dalla presenza in soluzione di ioni Mn^{2+} .

L'iniziale riscaldamento a 60 °C serve, quindi, per "innescare" la reazione redox.

Una temperatura più alta potrebbe favorire reazioni secondarie (ossidazione dell'acqua, decomposizione dell'ossalato).

Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Precipitazione dell'ossalato di calcio
3. Filtrazione e lavaggi del precipitato
4. Ridissoluzione del precipitato

5. Titolazione dell'ossalato

Diluire la soluzione a circa 200 mL con acqua, riscaldare la soluzione fino a completa dissoluzione del precipitato e titolare a circa 60 °C con la soluzione standard di potassio permanganato fino al primo rosa persistente. Aggiungere alla soluzione **il filtro di carta** (usato per la filtrazione) e, se la soluzione si decolora, continuare la titolazione fino a nuovo rosa persistente (per almeno 10-15 secondi)

6. Calcoli

Completata la titolazione (leggera colorazione rosata, stabile, della soluzione) è bene controllare che non siano rimaste tracce di precipitato (CaC_2O_4) sul filtro di carta.

Permanganometria: Dosaggio del calcio

Scopo dell'esercitazione

1. Operazioni preliminari
2. Precipitazione dell'ossalato di calcio
3. Filtrazione e lavaggi del precipitato
4. Ridissoluzione del precipitato
5. Titolazione dell'ossalato

6. Calcoli

Dal volume di permanganato utilizzato e dal suo titolo, **calcolare** la quantità (equivalenti) di ossalato titolati e, quindi, la quantità (mg) di calcio contenuta nel campione in analisi.

Ipotesi:

$$PM(\text{Ca}) = 40.08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PE(\text{Ca}) = 20.04 \text{ g eq}^{-1}$$

$$C(\text{MnO}_4) = 0.1054 \text{ N}$$

$$V_f(\text{MnO}_4) = 36.25 \text{ mL}$$

$$\text{meq}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 36.25 * 0.1054 = 3,82_1$$

$$\text{mg}(\text{Ca}) = 3.821 * 20.04 = 76,5_7$$