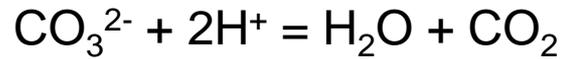


**LABORATORIO
DI CHIMICA ANALITICA I
ESERCITAZIONI 1-2-3-4-5**

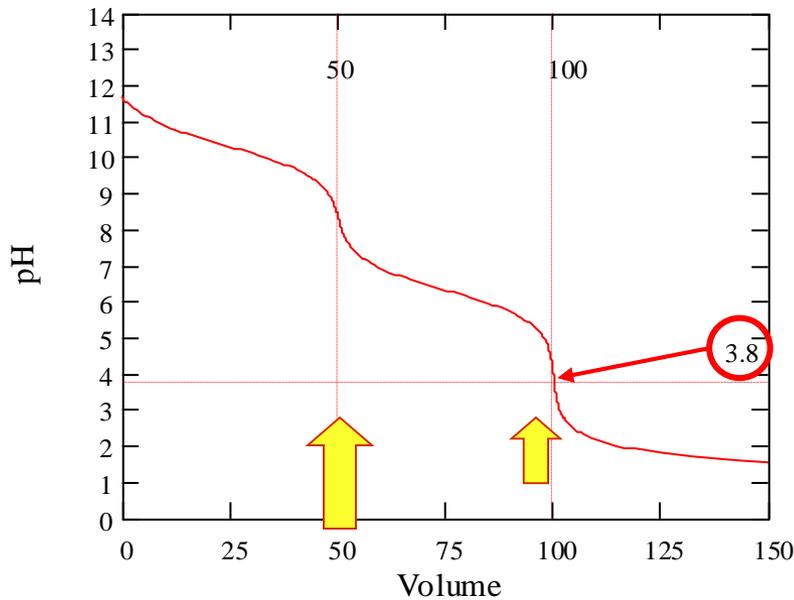
AA 2016-2017

Esercitazione 1: TITOLO DEL HCl CON CARBONATO SODICO

Introduzione



Carbonato 0,1 M + HCl 0,1000 M



Caratteristiche di questa titolazione:

- è una titolazione base debole/acido forte
- la base debole è poliprotica
- sono visibili 2 salti di pH e determinabili 2 punti di equivalenza
- il secondo salto di pH è più netto del primo
- titolando in presenza di metilarancio si determina il secondo p.e.

Procedura

Reattivi: soluzione incognita circa 0.1 M di HCl già pronta, carbonato sodico (precedentemente dissecato a 260/270 °C per 90 min, conservato in un essiccatore), soluzione di fenolftaleina e soluzione di metilarancio.

Vetreria: Per gruppo: una buretta da 50 mL, due becher da 50 mL, una beuta da 250 mL, una spruzzetta di acqua deionizzata, un imbuto.

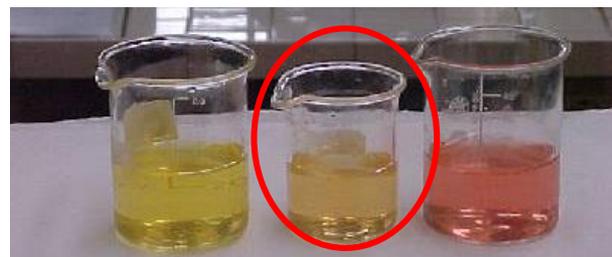
Strumentazione: bilancia analitica

Preparazione della soluzione di carbonato sodico: pesare **c.e.*** 0.2 g ($P_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) di carbonato anidro puro per analisi su un vetrino da orologio; con l'aiuto di una spruzzetta di acqua deionizzata trasferirlo quantitativamente in una beuta da 250 mL (il volume finale deve essere all'incirca di 80 mL).

*c.e.= circa esattamente, cioè circa il peso indicato, ma riportato esattamente con tutti i decimali letti sulla bilancia

Titolazione:

- avvinare una buretta da 50 mL *pulita* con circa 5-10 mL di HCl da standardizzare, riempirla e azzerarla (attenzione alle bolle nel beccuccio);
- per una più sicura identificazione del colore durante la titolazione, appoggiare la beuta contenente la soluzione di Na_2CO_3 su un foglio di carta bianca; riempire 2 becher da 50 mL con 2 soluzioni di metilarancio in forma a) acida (20 mL di acqua deionizzata + 2 gocce di metilarancio + qualche goccia di HCl) e b) basica (20 mL di acqua deionizzata + 2 gocce di metilarancio) in modo che durante la titolazione sia possibile confrontare il colore della soluzione in esame con quello delle due soluzioni di riferimento;
- nella beuta contenente la soluzione di Na_2CO_3 , aggiungere due-tre gocce di fenolftaleina (la soluzione diventa violacea) e titolare con l'acido agitando manualmente la beuta (lavare periodicamente le pareti della beuta, usando la spruzzetta, per portare in soluzione eventuali goccioline di reattivo) fino alla scomparsa del colore; prendere nota del volume di HCl aggiunto fino a questo punto a due cifre decimali;
- aggiungere due-tre gocce di metilarancio alla soluzione e titolare con l'acido sotto agitazione fino a che il colore della soluzione vira al giallo arancione; leggere il volume al punto di arresto a due cifre decimali (V_{HCl} , mL);
- ripetere la titolazione altre due volte.



Stesura della relazione di lavoro:

La reazione di titolazione è la seguente



e quindi la molarità M dell'acido cloridrico è data dalla relazione

$$M_{\text{HCl}} = \frac{2000 \cdot P_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\text{MW}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}}$$



Ricavata dalla:

$$n^{\circ}\text{moli}_{\text{HCl}} = 2 \cdot n^{\circ}\text{moli}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$n^{\circ}\text{moli}_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{n^{\circ}\text{moli}_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{2 \cdot n^{\circ}\text{moli}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}}$$



MW(Na_2CO_3): 105,989 g/mole

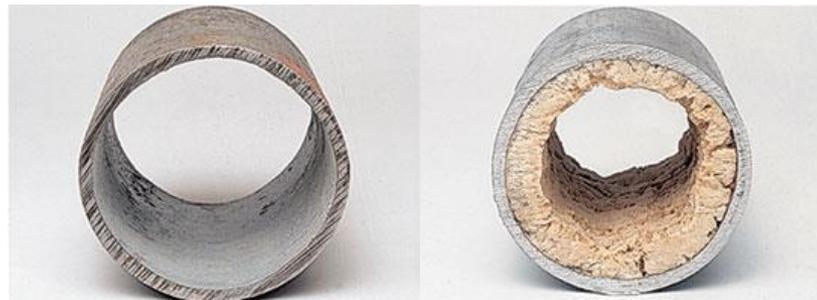
Esercitazione 2: DETERMINAZIONE COMPLESSOMETRICA DELLA DUREZZA DELL' ACQUA.

Introduzione

L'acqua fornita dalla rete di distribuzione ha un contenuto di sali e impurezze determinato dalla sua origine, dai trattamenti di depurazione subiti e dalle possibili contaminazioni originate lungo la rete

Le impurezze più comuni sono alcoli, detersivi, sostanze oleose, particolato sospeso, ioni inorganici (principalmente K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , ClO^- , SO_4^{2-} , F^-), zuccheri, germi, virus, gas (ossigeno, azoto, anidride carbonica, ammoniaca, cloro, etc.).

I sali di calcio e magnesio, in particolare, possono precipitare formando depositi insolubili che, a lungo andare, provocano il deterioramento e/o la corrosione e/o l'occlusione delle tubazioni e degli impianti usati.



Un parametro di uso generale per quantificare la qualità dell'acqua in funzione del contenuto di sali di calcio e magnesio è la DUREZZA.

Un'acqua dura influisce negativamente nei processi di lavaggio: infatti le molecole che costituiscono il detergente si combinano con gli ioni calcio formando composti insolubili che, oltre a far aumentare il quantitativo di detergente necessario, si depositano nelle fibre dei tessuti facendole infeltrire.

Esistono diverse scale di durezza ma, in generale, essa esprime la concentrazione globale dei sali di calcio e di magnesio espressa come quantità in peso di un certo composto di calcio in rapporto ad una certa quantità di acqua.

Una delle scale più comuni è quella espressa in:

gradi francesi (gr CaCO_3 per 105 g H_2O)

In questa esperienza si titolano $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, senza differenziarli, per via complessometrica, utilizzando EDTA.

L'indicatore NECT è un chelante che si lega preferenzialmente col Mg^{2+} e col Ca^{2+} dando una colorazione rossa quando è legato e blu quando è libero. La K di formazione del complesso ione-EDTA è più grande di quella ione-indicatore. Quando all'inizio si mette l'indicatore in soluzione, si forma il complesso colorato ione-indicatore, ma man mano che si aggiunge l'EDTA questi sottrae lo ione all'indicatore. Al punto di titolazione l'indicatore resta senza ione e si colora di blu

Procedura

Reattivi: soluzione 0.01 M di EDTA già pronta (MM EDTA sale bisodico diidrato = 372.24 g/mol), indicatore Nero Eriocromo T (NET), tampone ammoniacale, campione di acqua potabile.

Vetreteria: Per gruppo: due burette da 50 mL, due becher da 50 mL, una beuta da 250 mL, una spruzzetta di acqua deionizzata, un imbuto.

Titolazione

- per una più sicura identificazione del colore durante la titolazione, appoggiare la beuta su un foglio di carta bianca; riempire 2 becher da 50 mL con 2 soluzioni con l'indicatore in forma a) libera (20 mL di acqua deionizzata + NET + qualche goccia di tampone) e b) complessata (20 mL di acqua di rete + NET + qualche goccia di tampone) in modo che durante la titolazione sia possibile confrontare il colore della soluzione in esame con quello delle due soluzioni di riferimento
- svinare la buretta con la soluzione di EDTA 0.01 M
- riempire la buretta
- prelevare con una buretta 50.0 ml del campione di acqua da analizzare, trasferirli in una beuta ed aggiungervi 20 gocce di tampone ammoniacale a pH 10
- aggiungere una punta di spatola dell'indicatore NET
- la soluzione assume colorazione rossa
- titolare al solito modo fino a comparsa di colorazione blu netta; prendere nota del volume di EDTA utilizzato (V_{EDTA})
- ripetere la titolazione anche su campioni diversi
- calcolare la durezza totale dell' H_2O espressa in mg di CaCO_3 / L (ppm). Confrontare con il dato riportato in etichetta dell'acqua minerale ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)

Stesura della relazione di lavoro:

La durezza espressa in gradi francesi può essere ottenuta dalla formula:

$$^{\circ}\text{F} = \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{10^5 \text{g}(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{e poiché:} \quad P_{\text{CaCO}_3} = n^{\circ}\text{moli}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{PM}_{\text{CaCO}_3}$$

e ricavato $n^{\circ}\text{moli}$ dalla titolazione (stechiometria 1:1): $n^{\circ}\text{moli}_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} (\text{L})$

esprimendo tutti i volumi in mL:

$$^{\circ}\text{F} = \frac{100 \cdot M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot \text{PM}_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

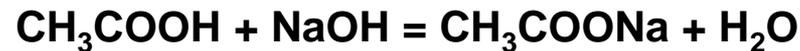
$$\text{PM}_{\text{CaCO}_3} = 100.09$$

Se si titolano 100 mL di acqua e si usa EDTA 0.01M non è quindi necessario fare calcoli:

$$^{\circ}\text{F} = V_{\text{EDTA}}(\text{mL})$$

Esercitazione 3: DETERMINAZIONE DELL'ACIDITÀ DI UN ACETO

È possibile controllare il titolo di una soluzione di CH_3COOH (in questo caso aceto commerciale) usando una soluzione di NaOH di titolo noto.

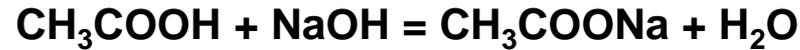


Si tratta di una titolazione acido debole (acido acetico, $k_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$) con una base forte.

- 1) All'inizio la soluzione contiene solo l'acido debole e il pH si calcola dalla concentrazione dell'acido stesso e dalla sua costante di dissociazione
- 2) Dopo l'aggiunta di base fino al punto equivalente escluso, la soluzione è formata da una serie di tamponi. Il pH di ciascun sistema si può calcolare dalla concentrazione della base coniugata (ione acetato) e dalla concentrazione residua dell'acido debole
- 3) Al punto equivalente la soluzione contiene solo la specie coniugata (sale: acetato di sodio) e il pH si calcola dalla concentrazione di questo prodotto
- 4) Oltre il punto equivalente, il pH viene regolato dalla concentrazione di titolante in eccesso.

L'indicatore utilizzato è la fenolftaleina (intervallo di viraggio: 8.3-10), che passa da incolore al rosa (in soluzione diluita).

La reazione che ha luogo è la seguente:



Noto il volume di NaOH è possibile calcolare il numero di moli di acido acetico nel campione di aceto:

$$n^{\circ}\text{moli}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n^{\circ}\text{moli}_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}(\text{L})$$

Perciò si può risalire alla percentuale peso/volume di CH₃COOH:

$$\%P/V(\text{g/mL}) = \frac{P_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{aceto}}(\text{mL})} \cdot 100 = \frac{n^{\circ}\text{moli}_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \text{PM}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{aceto}}(\text{mL})} \cdot 100 = \frac{M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}(\text{L}) \cdot \text{PM}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{aceto}}(\text{mL})} \cdot 100$$

$$\text{PM}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60.052$$

Procedura

Reattivi: NaOH in pastiglie, ftalato acido di potassio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (MM: 204.233 g/mol), soluzione di fenolftaleina, aceto commerciale.

Vetreteria: Per gruppo: un matraccio da 250 ml, una buretta da 50 mL, due becher da 50 mL, due beute da 250 mL, una spruzzetta di acqua deionizzata, un imbuto.

Strumentazione: pipetta automatica, bilancia analitica, pH-metro

PARTE 1 Preparazione e standardizzazione di una soluzione di NaOH

- Pesare con bilancia analitica c.e. 1 g di NaOH su un vetrino da orologio (precisione di 0.1 mg).
- Trasferire le pastiglie pesate in un matraccio tarato da 250 ml.
- Aggiungere H₂O fino a circa 3/4 del volume totale.
- Dopo aver tappato accuratamente, agitare tenendo il tappo con un dito fino alla loro completa dissoluzione.
- Aggiungere altra H₂O stando attenti a non oltrepassare la tacca sul collo del matraccio.
- Aggiungere le ultime gocce d'acqua usando una pipetta Pasteur.
- Agitare ed eventualmente aggiungere altra H₂O se si osserva una contrazione di volume.
- Pesare (con precisione di 0.1 mg) 0.2 - 0.3 g ftalato acido di potassio (KHC₈H₄O₄) su un vetrino d'orologio e trasferirli quantitativamente in una beuta. Aggiungere circa 50 ml di H₂O distillata. Aggiungere 2 gocce di fenolftaleina.
- Svinare e riempire una buretta con la soluzione di NaOH appena preparata.
- Mettere sotto alla beuta un foglio di carta bianca per poter meglio apprezzare il viraggio.
- Titolare la soluzione di ftalato acido di potassio con la soluzione di NaOH finché si nota la comparsa di colorazione rosa persistente per almeno 30 s. Prendere nota del volume aggiunto. Fare 3 volte la titolazione e fare la media dei risultati.

PARTE 2 Titolazione dell'acido acetico nell'aceto commerciale

- riempire e azzerare la buretta con la soluzione di NaOH appena standardizzata (attenzione alle bolle nel beccuccio);
- prelevare con pipetta automatica un campione di 2 mL di aceto, trasferirlo quantitativamente in beuta e diluirlo a ca. 100 mL con acqua distillata. Aggiungere 3 o 4 gocce di fenolftaleina. La soluzione rimane incolore.
- titolare sotto agitazione manuale (lavare periodicamente le pareti della beuta, usando la spruzzetta, per portare in soluzione eventuali goccioline di reattivo schizzate via) fino a che il colore della soluzione vira al rosa-violetto;
- leggere il volume al punto di arresto a due cifre decimali;
- ripetere la titolazione altre due volte.

Gamma di colori che la fenolftaleina (diluata) assume in funzione del pH.



PARTE 3 Costruzione della curva di titolazione

- Utilizzare il pH-metro per seguire la titolazione prima descritta. Ad ogni aggiunta di 1 ml di soluzione titolante (NaOH) leggere e prendere nota del pH
- Quando si è in prossimità del punto di equivalenza (prima e dopo) ridurre il volume erogato tra ogni lettura di pH.
- Proseguire fino al raggiungimento di circa il doppio del volume del punto di equivalenza
- Costruire la curva di titolazione corrispondente

Esercitazione 4: TITOLAZIONE DEI CLORURI CON AgNO_3 (METODO DI MOHR)

Reattivi: Soluzione ~ 0,1 M di AgNO_3 già pronta, cloruro sodico, soluzione di cromato di potassio (indicatore), campione di acqua di mare, ammoniaca diluita per il lavaggio della vetreria

Vetreria: una buretta da 50 mL, due beute da 250 mL, una spruzzetta di acqua deionizzata, un imbuto

Strumentazione: pipetta automatica, bilancia analitica

Parte 1: STANDARDIZZAZIONE AgNO_3 CON NaCl

Preparazione della soluzione di cloruro sodico (standard primario): pesare circa esattamente 85-90 mg di NaCl anidro (P_{NaCl}) su un vetrino da orologio e trasferirli quantitativamente in beuta da 250 mL aiutandosi con la spruzzetta dell'acqua deionizzata, diluendo a ca. 80 mL

Titolazione:

- aggiungere nella beuta contenente la soluzione di cloruro sodico 10 gocce della soluzione di indicatore: la soluzione diventa gialla;
- avvinare una buretta da 50 mL *pulita* con la soluzione di nitrato di argento; riempirla e azzerarla (attenzione alle bolle nel beccuccio);

- titolare sotto agitazione lenta e costante: la soluzione gialla limpida diventa gialla opaca per precipitazione del cloruro di argento bianco caseoso



anche se dopo ogni aggiunta si può osservare una colorazione fugace rosso mattone dovuta alla formazione temporanea del cromato di argento



- quando il colore rosso mattone dovuto alle tracce di cromato di argento prodotte dopo ogni aggiunta scompare piuttosto lentamente, la maggior parte del cloruro è precipitata: *per arrivare al punto equivalente aggiungere goccia a goccia altro nitrato fino ad osservare una leggera ma distinta variazione persistente di colore al giallo scuro o senape (rosso-mattone è troppo!)*.
- leggere il volume al punto di arresto a due cifre decimali (V_{Ag} , ml) e ripetere la titolazione fino ad ottenere una deviazione standard *soddisfacente*;
- eventualmente eseguire una titolazione in bianco (come sopra ma senza aggiungere il cloruro sodico) per sottrarre da V_{Ag} il volume necessario per il viraggio dell'indicatore.

Stesura della relazione di lavoro:

- calcolare la concentrazione del nitrato di argento

$$M_{\text{Ag}} = 1000 \cdot P_{\text{NaCl}} / \text{MW}_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{Ag}}$$

- valutare l'intervallo di fiducia e riferire il risultato al Docente.

Parte 2: Determinazione dei cloruri in acqua di mare

- La determinazione dei cloruri in acqua di mare prevede di trasferire in una beuta 2 ml di acqua di mare in 100 ml di acqua deionizzata controllando che il pH sia circa 6 con cartina al tornasole.
- aggiungere nella beuta 10 gocce della soluzione di indicatore (cromato di potassio)
- Titolare con AgNO_3 precedentemente standardizzato
- Il risultato si riporta in g/litro di NaCl in acqua di mare («salinità»)

Esercitazione 5: DETERMINAZIONE DEL CALCARE ATTIVO IN UN TERRENO (TITOLAZIONE REDOX)

Introduzione:

Il calcare attivo rappresenta l'aliquota di calcare dotata di maggiore reattività, in relazione alla dimensione dei cristalli ed alla loro struttura; esso influenza la disponibilità di fosforo e ferro formando con essi dei composti fortemente insolubili e non assimilabili dalla pianta.

E' convenzionalmente dosato a freddo con ammonio ossalato in eccesso.

E' necessario che la vetreria impiegata durante l'analisi sia esente da calcare. Per ottemperare a tale esigenza si consiglia di lavare il materiale con soluzioni di acidi diluiti e successivamente risciacquare con acqua distillata.

Reattivi:

250 mL di soluzione $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2 N (14.212g/L), KMnO_4 0.1N, H_2SO_4 1+4, soluzione 1 M di KCl

Vetreria: una buretta da 50 mL, una beuta da 250 mL, una spruzzetta di acqua deionizzata, un imbuto

Strumentazione: piastra riscaldante, pipetta automatica, bilancia analitica, pH-metro

Procedura

- Trasferire in una beuta da 250 ml 4 g di terra fine setacciata a 2 mm (accuratezza ± 0.001 g). Annotare la massa.
- Aggiungere, esattamente misurati (buretta), 100 ml di $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2N.
- Agitare su agitatore rotativo per 2 ore. (per esigenze didattiche limitare l'agitazione a 45 minuti).
- Filtrare la sospensione su filtro a pieghe raccogliendo almeno 40-50 ml di soluzione.
- Prelevare, esattamente misurati, (pipetta) 10 ml di filtrato e trasferirli in un becher da 400 ml.
- Addizionare 10 ml (cilindro) di H_2SO_4 1+4 e 70 ml (cilindro) di acqua distillata.
- Riempire una buretta con la soluzione di KMnO_4 0.1N
- Scaldare su piastra elettrica a $60^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ (servirsi di un termometro).
- Titolare l'eccesso di $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ fino a colore debolmente rosa e persistente. (All'inizio la reazione prosegue lentamente, per cui con i primi ml di KMnO_4 si ha la colorazione della soluzione; si noterà comunque che non è persistente per cui non va confusa con il punto di equivalenza stechiometrica della titolazione).
- Ripetere la titolazione altre due volte
- Verificare il pH del terreno: Trasferire 10 g di terreno in una provetta da 50mL, aggiungere una soluzione 1 M di KCl fino al volume di 25 ml, centrifugare, misurare il pH del liquido surnatante.

Controllo del “bianco”

- Prelevare, esattamente misurati, 10 ml di $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2N e trasferirli in un becher tarato da 400 ml.
- Aggiungere 10 ml (cilindro) di H_2SO_4 1+4 e 70 ml (cilindro) di acqua distillata.
- Riempire una buretta con la soluzione di KMnO_4 0.1N
- Scaldare su piastra elettrica a $60^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ (servirsi di un termometro).
- Titolare fino a colore debolmente rosa e persistente.
- Annotare il volume di KMnO_4 0.1N impiegato nella titolazione. Si ritiene che operando con adeguata precisione si possa considerare come accettabile un risultato che non differisca dal valore vero (20 ml), desunto dalle concentrazioni dei reattivi impiegati, per ± 1 ml. In caso contrario ripetere la titolazione e se necessario ripetere tutta l'analisi.

Stesura della relazione di lavoro:

Il contenuto di calcare attivo è espresso in g CaCO₃/100 g di terreno.

$$C = ((A - B)/1000) \cdot N/2 \cdot MM \text{ CaCO}_3 \cdot (V1/V2) \cdot (100/M)$$

dove

C = contenuto di *calcare attivo*, espresso in g CaCO₃/100 g di terreno

A = volume della soluzione di KMnO₄ utilizzato per la titolazione della prova in bianco, espresso in millilitri

B = volume della soluzione di KMnO₄ utilizzati per la titolazione della prova con il suolo, espresso in millilitri

N = normalità della soluzione di KMnO₄

V1 = volume iniziale della soluzione di ammonio ossalato

V2 = volume della soluzione del campione utilizzato per la titolazione con KMnO₄

M = massa del campione di terra fine utilizzato per l'analisi, espressa in grammi.

Giudizio	Calcare attivo %
scarso	<0,5
medio	0,5-2
buono	2-5
ricco	5-10
molto ricco	10-15
molto elevato	>15

Tabella 5.3 - Classi di terreno in base al contenuto % di calcare attivo secondo lo schema interpretativo ARPAV