

## Percorso 8

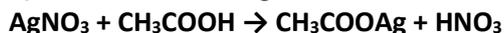
1) Vengono fatti reagire 1 g di nitrato d'argento ( $MM_{\text{AgNO}_3} = 169,8731 \text{ g/mol}$ ) con 50 ml di soluzione 0,05 M di acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Stabilire se si forma il precipitato di acetato d'argento ( $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ) sapendo che la costante di dissociazione dell'acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) è  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$  e il prodotto di solubilità dell'acetato d'argento ( $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ) è  $K_{ps} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ .

2) Determinare i valori di  $p\text{Ag}$  ( $-\log[\text{Ag}^+]$ ) in una titolazione di 100 ml di una soluzione 0,2 M di tiocianato di potassio ( $\text{KSCN}$ ) con una soluzione 0,2 M di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) alle seguenti aggiunte di titolante ( $\text{AgNO}_3$ ): 50 ml; 90 ml; 99,9 ml; 100 ml e 100,1 ml, sapendo che  $K_{ps_{\text{AgSCN}}} = 1 \cdot 10^{-12}$ .

3) Una barretta metallica contenente argento viene sciolta con acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrato. La soluzione viene titolata con 38,62 ml di soluzione 0,1175 M di tiocianato di potassio ( $\text{KSCN}$ ). Calcolare la quantità di argento presente nella barretta. La massa atomica dell'argento è  $MA_{\text{Ag}} = 107,8682 \text{ g/mol}$ .

## Soluzioni

1) La reazione è la seguente:



Quindi la concentrazione degli ioni argento è:

$$[\text{Ag}^+] = 1\text{g} / (169,8731\text{ g/mol} \cdot 0,05\text{ l}) = 0,1177\text{ M}$$

Adesso calcoliamo la concentrazione degli ioni acetato:



I	0,05	-	-
V	-X	X	X
F	0,05-X	X	X

Inserendo questi risultati nell'equazione dell'equilibrio abbiamo:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{X^2}{(0,05-X)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Sviluppando l'equazione di secondo grado si ha:

$$X^2 + 1,8 \cdot 10^{-5}X - 9 \cdot 10^{-7} = 0$$

Risolvendo si ha:

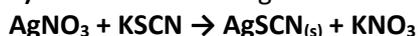
$$X = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 9,3973 \cdot 10^{-4}\text{ M}$$

A questo punto moltiplichiamo la concentrazione degli ioni argento ( $\text{Ag}^+$ ) per quella degli ioni acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ):

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1177 \cdot 9,3973 \cdot 10^{-4} = 1,106 \cdot 10^{-4}$$

Questo valore è inferiore a quello del prodotto di solubilità dell'acetato d'argento ( $K_{ps} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ ), quindi non si ha la formazione del precipitato.

2) La reazione è la seguente:



**Aggiunta di 50 ml di titolante**

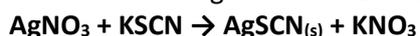
Inizialmente abbiamo le seguenti moli di tiocianato di potassio ( $\text{KSCN}$ ):

$$n_{\text{KSCN}} = M_{\text{KSCN}} \cdot ml_{\text{KSCN}} / 1.000\text{ ml/l} = 0,2\text{ M} \cdot 100\text{ ml} / 1.000\text{ ml/l} = 0,02\text{ mol}$$

aggiungendo 50 ml di soluzione di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) abbiamo:

$$n_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3} \cdot ml_{\text{AgNO}_3} / 1.000\text{ ml/l} = 0,2\text{ M} \cdot 50\text{ ml} / 1.000\text{ ml/l} = 0,01\text{ mol}$$

per cui abbiamo la seguente situazione:



I	0,01	0,02	-	-
V	-0,01	-0,01	0,01	0,01
F	-	0,01	0,01	0,01

Il prodotto di solubilità del tiocianato d'argento ( $\text{AgSCN}$ ) è dato dalla seguente relazione matematica:

$$K_{ps_{\text{AgSCN}}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{SCN}^-] = 1 \cdot 10^{-12}$$

La concentrazione degli ioni tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) è dato dalla seguente relazione matematica:

$$[\text{SCN}^-] = 0,01\text{ mol} / (0,1\text{ l} + 0,05\text{ l}) = 0,01\text{ mol} / 0,15\text{ l} = 6,667 \cdot 10^{-2}\text{ M}$$

In quanto inizialmente vi erano 0,02 mol di ioni tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ), ma reagendo con 0,01 mol di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) e ne sono rimaste 0,01 mol. Il volume finale è di **150 ml (100 ml iniziali + 50 ml = 0,15 l aggiunti)**. La concentrazione degli ioni argento ( $\text{Ag}^+$ ) è:

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{psAgSCN}} / [\text{SCN}^-] = 1 \cdot 10^{-12} / 6,667 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+] = -\log 1,5 \cdot 10^{-11} = 10,82$$

### Aggiunta di 90 ml di titolante

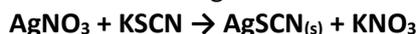
Inizialmente abbiamo le seguenti moli di tiocianato di potassio ( $\text{KSCN}$ ):

$$n_{\text{KSCN}} = M_{\text{KSCN}} \cdot ml_{\text{KSCN}} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,2 \text{ M} \cdot 100 \text{ ml} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,02 \text{ mol}$$

aggiungendo 90 ml di soluzione di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) abbiamo:

$$n_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3} \cdot ml_{\text{AgNO}_3} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,2 \text{ M} \cdot 90 \text{ ml} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,018 \text{ mol}$$

per cui abbiamo la seguente situazione:



I	0,018	0,02	-	-
V	-0,018	-0,018	0,018	0,018
F	-	0,002	0,018	0,018

Il prodotto di solubilità del tiocianato d'argento ( $\text{AgSCN}$ ) è dato dalla seguente relazione matematica:

$$K_{\text{psAgSCN}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{SCN}^-] = 1 \cdot 10^{-12}$$

La concentrazione degli ioni tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) è dato dalla seguente relazione matematica:

$$[\text{SCN}^-] = 0,002 \text{ mol} / (0,1 \text{ l} + 0,09 \text{ l}) = 0,002 \text{ mol} / 0,19 \text{ l} = 1,053 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

In quanto inizialmente vi erano 0,02 mol di ioni tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ), ma reagendo con 0,018 mol di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) e ne sono rimaste 0,002 mol. Il volume finale è di **190 ml (100 ml iniziali + 90 ml = 0,19 l aggiunti)**. La concentrazione degli ioni argento ( $\text{Ag}^+$ ) è:

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{psAgSCN}} / [\text{SCN}^-] = 1 \cdot 10^{-12} / 1,053 \cdot 10^{-2} = 9,5 \cdot 10^{-11} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+] = -\log 9,5 \cdot 10^{-11} = 10,02$$

### Aggiunta di 99,9 ml di titolante

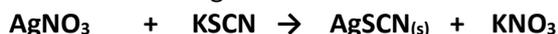
Inizialmente abbiamo le seguenti moli di tiocianato di potassio ( $\text{KSCN}$ ):

$$n_{\text{KSCN}} = M_{\text{KSCN}} \cdot ml_{\text{KSCN}} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,2 \text{ M} \cdot 100 \text{ ml} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,02 \text{ mol}$$

aggiungendo 99,9 ml di soluzione di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) abbiamo:

$$n_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3} \cdot ml_{\text{AgNO}_3} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,2 \text{ M} \cdot 99,9 \text{ ml} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,01998 \text{ mol}$$

per cui abbiamo la seguente situazione:



I	0,01998	0,02	-	-
V	-0,01998	-0,01998	0,01998	0,01998
F	-	0,00002	0,01998	0,01998

Il prodotto di solubilità del tiocianato d'argento ( $\text{AgSCN}$ ) è dato dalla seguente relazione matematica:

$$K_{\text{psAgSCN}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{SCN}^-] = 1 \cdot 10^{-12}$$

La concentrazione degli ioni tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) è dato dalla seguente relazione matematica:

$$[\text{SCN}^-] = 0,00002 \text{ mol} / (0,1 \text{ l} + 0,0999 \text{ l}) = 0,00002 \text{ mol} / 0,1999 \text{ l} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

In quanto inizialmente vi erano 0,02 mol di ioni tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ), ma reagendo con 0,01998 mol di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) e ne sono rimaste 0,0002 mol. Il volume finale è di **199,9 ml (100 ml iniziali + 99,90 ml = 0,1999 l aggiunti)**. La concentrazione degli ioni argento ( $\text{Ag}^+$ ) è:

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{psAgSCN}} / [\text{SCN}^-] = 1 \cdot 10^{-12} / 1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+] = -\log 1 \cdot 10^{-8} = 8,00$$

### Aggiunta di 100 ml di titolante

Inizialmente abbiamo le seguenti moli di tiocianato di potassio ( $\text{KSCN}$ ):

$$n_{\text{KSCN}} = M_{\text{KSCN}} \cdot ml_{\text{KSCN}} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,2 \text{ M} \cdot 100 \text{ ml} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,02 \text{ mol}$$

aggiungendo 100 ml di soluzione di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) abbiamo:

$$n_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3} \cdot ml_{\text{AgNO}_3} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,2 \text{ M} \cdot 100 \text{ ml} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,02 \text{ mol}$$

Nella soluzione non vi è presenza di ioni tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) se non quelli provenienti dall'equilibrio di dissociazione del tiocianato d'argento ( $\text{AgSCN}$ ):



Pertanto:

$$[\text{Ag}^+] = (\text{Kps}_{\text{AgSCN}})^{0,5} = (1 \cdot 10^{-12})^{0,5} = 1 \cdot 10^{-6} \rightarrow \text{pAg} = -\log 1 \cdot 10^{-6} = 6$$

### Aggiunta di 100,1 ml di titolante

Inizialmente abbiamo le seguenti moli di tiocianato di potassio (**KSCN**):

$$n_{\text{KSCN}} = M_{\text{KSCN}} \cdot ml_{\text{KSCN}} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,2 \text{ M} \cdot 100 \text{ ml} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,02 \text{ mol}$$

aggiungendo 99,9 ml di soluzione di nitrato d'argento (**AgNO<sub>3</sub>**) abbiamo:

$$n_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3} \cdot ml_{\text{AgNO}_3} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,2 \text{ M} \cdot 100,1 \text{ ml} / 1.000 \text{ ml/l} = 0,02002 \text{ mol}$$

per cui abbiamo la seguente situazione:

	<b>AgNO<sub>3</sub></b>	+	<b>KSCN</b>	→	<b>AgSCN<sub>(s)</sub></b>	+	<b>KNO<sub>3</sub></b>
I	0,02002		0,02		-		-
V	-0,02002		-0,02002		0,02		0,02
F	0,00002		-		0,02		0,02

Dallo schema vediamo che vi è un eccesso di 0,00002 moli di ioni argento (**Ag<sup>+</sup>**), che producono la seguente concentrazione:

$$[\text{Ag}^+] = 0,00002 \text{ mol} / (0,1 \text{ l} + 0,1001 \text{ l}) = 0,00002 \text{ mol} / 0,2002 \text{ l} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+] = -\log 1 \cdot 10^{-4} = 4,00$$

**3)** Per il principio dell'equivalenza le moli di tiocianato di potassio (**KSCN**) sono uguali a quelle d'argento (**Ag**):

$$n_{\text{KSCN}} = n_{\text{Ag}} \rightarrow (M_{\text{KSCN}} \cdot ml_{\text{KSCN}}) / 1.000 = M_{\text{Ag}} / MA_{\text{Ag}}$$

pertanto:

$$M_{\text{Ag}} = (M_{\text{KSCN}} \cdot ml_{\text{KSCN}} \cdot MA_{\text{Ag}}) / 1.000 = (0,1175 \text{ mol/l} \cdot 38,62 \text{ ml} \cdot 107,8682 \text{ g/mol}) / 1.000 \text{ ml/l} = 0,489 \text{ g}$$