

1. Ce este titrimetria? Ce sunt metodele titrimetrice indirecte? Când se folosesc? Dați un exemplu.
2. Care sunt condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o reacție pentru a putea fi utilizată în protometrie?
3. Procedee titrimetrice prin diferență. Principii. Calculul concentrației.
4. Ce sunt indicatorii? Mecanismul de funcționare a indicatorilor.
5. Ce sunt indicatorii de pH de culoare? Clasificare. Mecanismul de funcționare al rosului de metil.
6. Ce sunt indicatorii de pH de culoare? Clasificare. Mecanismul de funcționare al fenolftaleinei.
7. Domeniul de viraj al indicatorilor de pH. Calculul domeniului de viraj al indicatorilor monocolori. Factorii care influențează domeniul de viraj al indicatorilor.
8. Dozarea esterilor. Dozarea acidului acetilsalicilic.
9. Dozarea acidului boric ( $K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$ ).
10. Dozarea protometrică în mediu apos a  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $K_{a1} = 7,11 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a3} = 4,5 \cdot 10^{-13}$ )
11. Se titrează 50 mL KOH 0,1M cu  $\text{HNO}_3$  0,2 M.
  - a) Care este volumul de echivalență?
  - b) Calculați valorile de pH corespunzătoare adăugării următoarelor volume de titrant: 0 mL; 2,5 mL; 5 mL; 10 mL; 22,5 mL; 24,75 mL; 24,975 mL; 25 mL; 25,025 mL și 25,25 mL.
  - c) Reprezentați grafic variația pH-ului în funcție de volumul de acid adăugat.
12. Scrieți ecuația reacției care are loc la titrarea acidului propanoic ( $K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}$ ) cu NaOH.
  - a) Care este volumul de echivalență la titrarea a 30 mL soluție acid propanoic 0,05M cu NaOH 0,05M?
  - b) Pentru datele de la punctul a) calculați pH-ul pentru următoarele grade de neutralizare: 99%; 99,9%; 100%; 100,1% și 101%.
  - c) Alegeți un indicator adecvat.

13. Explicați de ce la titrarea unui acid slab monoprotic cu o bază tare pH-ul la punctul de echivalență este deplasat în mediu bazic.
14. Calculați pH-ul corespunzător celor mai importante momente ale titrării a 20 mL cocaina ( $K_b=2,6 \cdot 10^{-6}$ ):
- 0,1 M cu HCl 0,1M
  - 0,01 M cu HCl 0,01M. Ce observați?
15. Care sunt criteriile de alegere a indicatorilor în protometrie? Folosind aceste criterii alegeți indicatorii (folosiți tabelul din tratat) pentru titrarea bazei tari B dacă la calcularea valorilor pH-ului pentru diferite momente ale titrării s-au obținut următoarele valori:

n%	pH
0	12,30
10	12,24
50	11,95
90	11,22
99	10,22
99,9	9,22
100	7
100,1	4,78
101	3,78

Ordonăți-i în ordinea crescătoare a erorii.

16. Se titrează protometric în mediu apos  $\text{NaHCO}_3$  ( $K_{a1}\text{H}_2\text{CO}_3=4,45 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2}\text{H}_2\text{CO}_3= 4,69 \cdot 10^{-11}$ )  
Alegeți argumentat condițiile de titrare:
- Soluție standard: HCl, NaOH
  - Indicator: roșu de metil [4,4-6,2], fenolftaleina [8,2-10], metiloranj [3,1-4,4], roșu de clorfenol [4,8-6,4]
17. Alegeți varianta/variantele corecte:  
Acidul malonic ( $K_{a1} = 1,42 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 2,01 \cdot 10^{-6}$ ) se poate titra ca acid monoprotic / ca acid diprotic folosind soluție standard de  $\text{HNO}_3$  / NaOH în prezența indicatorului roșu de metil [4,4-6,2]/ fenolftaleină [8,2-10]/ roșu de brom crezol [5,2-6,8]/ galben de metil [2,9-4,0 ].  
Argumentați.

18. La titrarea a 30 mL  $\text{HClO}_4$  0,02M cu  $\text{NaOH}$  0,01M, pH-ul la punctul de echivalență este dat de:
- Analitul netitrat
  - Sistemul tampon
  - Anionul sării formate
  - Excesul de  $\text{NaOH}$
  - Altă variantă
- Argumentați alegerea făcută.
19. Puteți spune, fără a calcula care este pH-ul la  $n = 50\%$  la titrarea acido-bazică a acidului slab HA pentru care  $\text{pK}_a = 3,85$ ?
20. O probă de 0,3846 g conținând  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $M_r = 201,22$ ) a fost titrată acido-bazic direct cu 7,5 mL soluție  $\text{HCl}$  0,1M ( $F_{0,1\text{M}\text{HCl}} = 0,9914$ ). Care este conținutul procentual de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ?
21. La titrarea a 30 mL soluție 0,1M de bază slabă monoprotică B cu  $\text{HCl}$  0,05M pH-ul la  $n = 100\%$  este 6,44. Care este constanta de bazicitate a bazei B?
22. Se poate folosi verdele de brom crezol [ 3,8-5,4] ca indicator la titrarea unui acid slab cu o bază tare? De ce?
23. Se poate folosi fenolftaleina [8,2-10] ca indicator la titrarea unei baze slabe cu un acid tare? De ce?
24. Se poate titra  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ca bază anionică monoprotică? De ce? ( $K_{a1\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,11 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2\text{H}_3\text{PO}_4} = 6,32 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3\text{H}_3\text{PO}_4} = 4,51 \cdot 10^{-13}$ )
25. Se titrează protometric în mediu apos 20 mL bază B 0,1M ( $\text{pK}_b = 6,85$ ) cu  $\text{HCl}$  0,05M.
- Care este valoarea  $\text{pK}_a$  pentru acidul  $\text{BH}^+$ ?
  - La ce pH  $[\text{BH}^+] = [\text{B}]$ ?
  - Care este pH-ul la 99%, 100% și 101% titrare?
  - Ce indicator puteți alege (folosiți tabelul din tratat)?
26. Scrieți reacțiile care au loc la titrarea a 25 mL bază diprotică 0,1M cu  $\text{HCl}$  0,1M ( $K_{b1} = 6,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{b2} = 3,7 \cdot 10^{-7}$ ) și calculați valorile pH-ului la cele două puncte de echivalență. Alegeți indicatorul/indicatorii adecvați.

- 27.** La titrarea soluției de acid acetic cu soluție de NaOH, compoziția soluției după punctul de echivalență este:
- CH<sub>3</sub>COOH;
  - CH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COONa;
  - CH<sub>3</sub>COONa;
  - NaOH;
  - CH<sub>3</sub>COONa / NaOH.
- 28.** La dozarea unui acid tare de diferite concentrații inițiale cu o soluție standard de bază tare 0,1M, curba de titrare:
- este influențată de concentrația inițială a acidului tare;
  - este influențată doar de concentrația titrantului;
  - este independentă de concentrația inițială a acidului;
  - este independentă de concentrația titrantului;
  - nu depinde nici de concentrația acidului tare, nici de concentrația bazei tari folosită ca titrant, pH-ul la punctul de echivalență fiind 7.
- 29.** pH-ul la punctul de echivalență în cazul titrărilor acido-bazice în mediu apos:
- este determinat de titrant;
  - este determinat de analit;
  - este determinat de solventul folosit la titrare;
  - este situat la mijlocul saltului de pH indiferent de tăria acidului și a bazei;
  - este determinat de produșii de reacție.
- 30.** Curba de titrare în protometrie este reprezentarea grafică a:
- variației pH-ului în timpul titrării în funcție de volumul soluției de analizat;
  - variației pOH-ului în timpul titrării în funcție de volumul soluției de analizat;
  - variației pH-ului în timpul titrării în funcție de volumul soluției de titrant adăugat;

- d. variației pOH-ului în timpul titrării în funcție de volumul soluției de titrant adăugat;
- e. variației pH-ului în timpul titrării în funcție de volumul soluției de titrant din biuretă.

**31.** Pentru un indicator de pH bicolor, domeniul de viraj este:

- a. intervalul de pH în care indicatorul își schimbă culoarea;
- b. intervalul de pH care include punctul de echivalență;
- c. intervalul de pH situat simetric față de pH-ul 7;
- d. domeniul de pH în care soluția de indicator conține două specii chimice diferite colorate;
- e. creșterea bruscă a pH-ului pentru volume mici de titrant adăugate.

**32.** Domeniul de viraj al indicatorilor de pH este:

- a.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{aInd}} \pm 1$ ;
- b.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{aAnalit}} \pm 1$ ;
- c.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{aTitant}} \pm 1$ ;
- d.  $\text{pOH} = \text{pK}_{\text{bInd}} \pm 1$ ;
- e.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{w}} - \text{pK}_{\text{bInd}} \pm 1$ .

**33.** La titrarea unui acid cu o bază tare, saltul de pH în jurul punctului de echivalență:

- a. crește cu creșterea concentrației inițiale a acidului;
- b. scade cu creșterea concentrației inițiale a acidului;
- c. este independent de concentrația inițială a acidului și a titrantului;
- d. crește cu creșterea concentrației titrantului;
- e. scade cu creșterea concentrației titrantului.

**34.** Volumul soluției de titrant bază tare necesar pentru neutralizarea a 50 mL soluție de acid monoprotic depinde de:

- a. natura acidului (acid tare sau acid slab);
- b. concentrația inițială a acidului;
- c. concentrația titrantului;

- d. natura solventului;
- e.  $K_a$  a acidului.

**35.** Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un compus pentru a putea fi folosit ca indicator de pH, sunt:

- a. să fie insolubil în solventul folosit la titrare;
- b. să prezinte cel puțin două forme colorate;
- c. modificarea de culoare să fie ireversibilă;
- d. culoarea soluției să fie vizibilă la concentrații mult mai mici decât ale analitului;
- e. modificarea de culoare să se producă într-un interval îngust de pH.

**36.** La determinarea factorului soluției de HCl se poate folosi ca substanță standard primar:

- a. acid oxalic;
- b. carbonat de sodiu;
- c. clorura de potasiu;
- d. acid benzoic;
- e. clorura de sodiu.

**37.** Se titrează 25 mL soluție HCl 0,1M cu soluție standard de NaOH 0,1M. Considerând că eroarea de titrare admisă este  $\pm 0,1\%$ , alegeți indicatorii adecvați:

- a. albastru de timol [1,2-2,8];
- b. galben de metil [2,9-4,0];
- c. roșu de metil [4,4-6,2];
- d. roșu de fenol, [6,4-8,2];
- e. fenolftaleina, [8,2-10,0].

**38.** pH-ul soluției apoase a unui acid slab:

- a. depinde de concentrația soluției de acid slab;

- b. este funcție de natura acidului (acid tare sau acid slab);
- c. depinde de valoarea constantei de aciditate;
- d. este cu atât mai mic cu cât  $pK_a$  este mai mare;
- e. are valoarea 1 pentru toate soluțiile apoase.

**39.** Un indicator de pH, compus organic acid slab -HInd,- ionizează în soluție apoasă:

- a. la creșterea concentrației ionilor hidroniu  $[H_3O^+]$ ;
- b. la scăderea pH-ului;
- c. la creșterea concentrației ionilor hidroxid  $[HO^-]$ ;
- d. la creșterea pH-ului;
- e. la creșterea pOH-ului.

**40.** La titrarea soluțiilor de acid acetic ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) de concentrație 1) 1M; 2) 0,1M și 3) 0,01M cu soluție standard de NaOH 0,1M., pH-ul soluției inițiale și efectul asupra saltului de pH în jurul punctului de echivalență, sunt:

- a. 1) pH=1; 2) pH=2; 3) pH=3; saltul de pH crește cu creșterea concentrației inițiale ale acidului;
- b. 1) pH=0; 2) pH=1; 3) pH=2; saltul de pH crește cu creșterea concentrației inițiale ale acidului;
- c. 1) pH=2,37; 2) pH=2,87; 3) pH=3,37; saltul de pH crește cu creșterea concentrației inițiale ale acidului;
- d. 1) pH=3,63; 2) pH=3,13; 3) pH=3,37; saltul de pH crește cu creșterea concentrației inițiale ale acidului;
- e. 1) pH=0; 2) pH=1; 3) pH=2; saltul de pH scade cu creșterea concentrației inițiale ale acidului.

**41.** La titrarea unui acid tare monoprotic cu o bază tare, pH-ul soluției la punctul de echivalență:

- a. depinde de concentrația soluției inițiale a acidului tare;
- b. depinde de concentrația soluției de titrant;
- c. este independent de concentrația soluției inițiale a acidului tare;
- d. este independent de concentrația soluției de titrant;
- e. depinde doar de produsul ionic al apei.

**42.** La titrarea unei baze slabe monoprotice cu un acid tare, pH-ul soluției în prezența unui exces de titrant:

- a. depinde de concentrația soluției de analizat;
- b. depinde de concentrația soluției de titrant;
- c. este independent de concentrația soluției de analizat;
- d. este independent de concentrația soluției de titrant;
- e. depinde de volumul soluției de titrant adăugat în exces.

**43.** Titrarea printr-o metodă indirectă se folosește când:

- a. titrantul este colorat;
- b. soluția de analizat nu este stabilă în condițiile de lucru;
- c. nu este necesară folosirea indicatorului;
- d. nu este disponibil un indicator adecvat evidențierii punctului de echivalență;
- e. reacția dintre titrant și analit nu este cantitativă sau are loc cu viteză mică.

**44.** Titrarea directă se aplică atunci când:

- a. reacția dintre titrant și analit este practic totală și rapidă;
- b. este disponibil un indicator adecvat evidențierii punctului de echivalență;
- c. în soluția de analizat se pot crea condițiile desfășurării reacției fără procese secundare nedorite;
- d. titrantul este incolor;
- e. nu este necesară folosirea indicatorului.

**45.** Curba de titrare a unui acid slab monoprotic cu o bază tare, poate fi folosită la determinarea:

- a.  $pK_a$  a acidului slab;
- b. capacității de tamponare a soluției tampon acid slab/sarea sa conjugată;
- c.  $pK_b$  a bazei tari;

- d. celei mai mari valori a  $K_a$  a acidului slab care poate fi analizat prin titrare în mediu apos;
- e. celei mai mici valori a  $K_a$  a acidului slab care poate fi analizat prin titrare în mediu apos.

**46.** Eroarea de titrare:

- a. este diferența între volumul de titrant folosit pentru atingerea punctului de echivalență și cel necesar pentru atingerea punctului final al titrării;
- b. se referă la greșeala de calcul a concentrației;
- c. se referă la greșeala de citire a volumului la biuretă;
- d. reprezintă % de analit netransformat;
- e. reprezintă % de titrant adăugat în exces după punctul de echivalență.

**47.** Volumul de titrant folosit până la punctul de echivalență la titrarea unui acid slab monoprotic cu o bază tare, se utilizează la determinarea:

- a. concentrației soluției de acid slab;
- b. constantei de aciditate a acidului slab;
- c. saltului de pH în jurul punctului de echivalență;
- d. procedului de lucru;
- e. concentrației soluției de titrant.

**48.** Se titrează 30 mL  $\text{HNO}_3$   $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$  cu soluție standard de  $\text{NaOH}$   $10^{-1}\text{M}$ . Să se calculeze pH-ul în principalele momente ale titrării. Caracteristicile curbei de titrare. Alegerea indicatorilor.

**49.** Se titrează 20 mL  $\text{HCOOH}$   $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$  ( $K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$ ) cu soluție standard  $\text{NaOH}$   $2,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ . Să se calculeze pH-ul în principalele momente ale titrării. Caracteristicile curbei de titrare. Alegerea indicatorilor.

**50.** Comparați saltul de pH  $\pm 0,1\%$  la titrarea a 30 mL acid slab monoprotic HA de concentrație  $2 \cdot 10^{-1}\text{M}$  cu soluție standard  $\text{NaOH}$   $10^{-1}\text{M}$  pentru acizii:

- a. acid o-clorbenzoic ( $K_a=1,19 \cdot 10^{-3}$ );

b. acid propionic ( $K_a=1,34 \cdot 10^{-5}$ ). Observații.

**51.** Să se calculeze saltul de pH în jurul punctului de echivalență ( $\pm 0,1\%$ ) dacă se titrează:

a. 20 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 M cu soluție standard NaOH 0,05M;

b. 20 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M cu soluție standard NaOH 0,1M. ( $K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Observații.

**52.** Se titrează 15 mL trietanolamina  $10^{-1}\text{M}$  ( $K_b=3,16 \cdot 10^{-5}$ ) cu soluție standard HCl  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ . Să se calculeze pH-ul în principalele momente ale titrării. Caracteristicile curbei de titrare. Alegerea indicatorilor.

**53.** Comparati saltul de pH  $\pm 0,1\%$  la titrarea a 20 mL de bază slabă monoprotică B de concentrație  $10^{-1}\text{M}$  cu soluție standard HCl  $2 \cdot 10^{-1}\text{M}$  pentru bazele:

a. trietanolamină ( $K_b=3,16 \cdot 10^{-5}$ );

b. trimetilamină ( $K_b=6,33 \cdot 10^{-4}$ ). Observații.

**54.** Să se calculeze saltul de pH în jurul punctului de echivalență ( $\pm 0,1\%$ ) dacă se titrează:

a. 25 mL  $\text{NH}_3$  0,25 M cu soluție standard HCl 0,25M;

b. 25 mL  $\text{NH}_3$  0,1 M cu soluție standard HCl 0,1M. ( $K_b=1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Observații.

**55.** Care sunt posibilitățile de titrare în mediu apos a următorilor alcaloizi:

a. chinina ( $K_{b1}=3,1 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_{b2}=1,26 \cdot 10^{-10}$ );

b. nicotina ( $K_{b1}=1,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_{b2}=1,32 \cdot 10^{-11}$ );

c. pilocarpina ( $K_{b1}=3,71 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{b2}=1,41 \cdot 10^{-7}$ );

d. sparteina ( $K_{b1}=2,88 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{b2}=1,74 \cdot 10^{-12}$ ).

## REZULTATE

**11.** a) 25 mL; b) 13; 12,93; 12,86; 12,70; 11,84; 10,83; 9,82; 7; 4,18;3,18 ; **12.** a) 30 mL; b) 6,86; 7,87; 8,64; 9,40; 10,40; **14.** a) 10,71; 9,37; 8,42; 7,47; 6,42; 5,42; 4,86; 4,30; 3,30 b)10,21; 9,37; 8,42; 7,47; 6,42; 5,42; 5,35; 5,30; 4,30; **20.** 19,45%; **21.**  $2,53 \cdot 10^{-3}$ ; **25.** a) 7,15; b) 7,15; c) 5,15; 4,31; 3,48; **26.** 9,69; 4,52; **48.** pH=1,30; 1,37; 1,70; 2,46; 3,46; 4,48; 7,00; 9,52; 10,52; **49.** pH=2,02; 2,79; 3,74; 4,69; 5,74; 6,74; 8,48; 10,22; 11,22; **50.** a. pH=5,92; 7,87; 9,82; b. pH=7,87; 8,84; 9,82; **51.** a. pH=7,75; 8,57; 9,40; b. pH=7,75; 8,72; 9,70; **52.** pH=11,25; 10,45; 9,50; 8,55; 7,50; 6,50; 5,49; 4,48; 3,48; **53.** a. pH=6,50; 5,34; 4,18; b. pH=7,80; 5,99; 4,18; **54.** a. pH=6,25; 5,08; 3,90; b. pH=6,25; 5,28; pH=4,30;