

USARE I DATI NELLE APPENDICI DEL LIBRO QUANDO NECESSARIO (Es. per i pesi atomici)

ESERCIZI PER PARAGRAFO CAPITOLO 6

Esercizio 6.b.1 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni riguardanti acidi e basi:

- secondo Arrhenius, ossiacidi e idracidi sono acidi, mentre gli idrossidi sono basi;
- secondo Brønsted-Lowry, un acido è una sostanza in grado di cedere almeno uno ione H^+ ad un'altra sostanza, detta base, la quale è in grado di accettare almeno uno ione H^+ ;
- secondo Brønsted-Lowry, nella reazione acido-base $HA + :B \rightleftharpoons A^- + BH^+$ si ha che un acido HA produce un acido più debole A^- e una base $:B$ produce una base più debole BH^+ ;
- secondo Lewis un acido è una sostanza capace condividere almeno un elettrone con una base.

Risposta a) vera; b) vera; c) falsa; d) falsa

Esercizio 6.c.1 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni:

- secondo Brønsted-Lowry, l'acqua è una sostanza anfotera;
- K_a e K_b misurate in acqua definiscono, rispettivamente, la forza di acidi e basi in questo solvente;
- per una soluzione acquosa $pH + pOH = pK_w = 14$ solo a pH neutro;
- in una soluzione acquosa acida all'equilibrio risulta sempre $pH > pOH$ (ovvero $[H_3O^+]_{eq} < [OH^-]_{eq}$);
- il pH neutro dell'acqua è 7 a tutte le temperature;
- una soluzione acquosa avente $pH = 3$ ha $pOH = 11$;
- una soluzione acquosa avente $pOH = 5$ ha $pH = 10$;
- in una soluzione acquosa avente $pH = 6$ risulta $[H_3O^+] = 10^{-6}$ moli litro $^{-1}$ e $[OH^-]_{eq} = 10^{-8}$ moli litro $^{-1}$;
- in una soluzione acquosa avente $pOH = 4$ risulta $[H_3O^+] = 10^{-10}$ moli litro $^{-1}$ e $[OH^-]_{eq} = 10^{-4}$ moli litro $^{-1}$.

Risposta a) vera; b) vera; c) falsa; d) falsa; e) falsa; f) vera; g) falsa; h) vera; i) vera

Esercizio 6.c.2 Calcolare, a 25 °C, il pH di una soluzione acquosa di acido cloridrico: a) 10^{-3} M; b) $2.5 \cdot 10^{-3}$ M; c) $2.5 \cdot 10^{-7}$ M. (N.B. HCl è un acido forte monoprotico).

Risposta a) 3; b) 2.6; c) 6.54

Esercizio 6.c.3 Calcolare, a 25 °C, il pH di una soluzione acquosa di idrossido di potassio: a) 10^{-3} M; b) $2.5 \cdot 10^{-3}$ M; c) $2.5 \cdot 10^{-7}$ M. (N.B. KOH è una base forte monoprotica).

Risposta a) 11; b) 11.4; c) 7.46

Esercizio 6.c.4 Una massa X di acido nitrico è sciolto in acqua pura a 25 °C fino ad ottenere 0.200 litri di una soluzione avente: a) $pH = 4$; b) $pH = 6.8$. Calcolare X nei due casi. (N.B. l'acido nitrico, HNO_3 , è un acido monoprotico forte).

Risposta a) $1.26 \cdot 10^{-3}$ g; b) $1.20 \cdot 10^{-6}$ g

Esercizio 6.c.5 Una massa X di idrossido di sodio è sciolto in acqua pura a 25 °C fino ad ottenere 0.200 litri di una soluzione avente: a) $pH = 10.0$; b) $pH = 7.20$. Calcolare X nei due casi. (N.B. l'idrossido di sodio, NaOH, è una base forte monoprotica).

Risposta a) $8.00 \cdot 10^{-4}$ g; b) $7.62 \cdot 10^{-7}$ g

Esercizio 6.c.6 Risolvere l'Esercizio 6.c.5 nel caso si utilizzi l'idrossido di magnesio invece dell'idrossido di sodio. (N.B. l'idrossido di magnesio, $Mg(OH)_2$, è una base forte diprotica).

Risposta a) $5.83 \cdot 10^{-4}$ g; b) $5.50 \cdot 10^{-7}$ g

Esercizio 6.c.7 Calcolare a) la concentrazione di $Be(OH)_2$, b) $[OH^-]$ e c) il pH della soluzione ottenuta mescolando le seguenti soluzioni acquose: 0.010 litri di $Be(OH)_2$ $5.00 \cdot 10^{-5}$ M con 0.020 litri dello stesso idrossido $1.50 \cdot 10^{-5}$ M ed aggiungendo poi ulteriore acqua fino ad ottenere un litro esatto di soluzione. (N.B. $Be(OH)_2$ è una base forte diprotica).

Risposta a) $6.00 \cdot 10^{-7}$ M; b) $1.20 \cdot 10^{-6}$ M (N.B. è maggiore di 10^{-6} M); c) 8.08

Esercizio 6.c.8 Calcolare il pH della soluzione acquosa 10^{-3} M di: a) acido ipocloroso ($K_a = 3.5 \cdot 10^{-8}$); b) acido formico ($K_a = 1.8 \cdot 10^{-4}$). (N.B. per la soluzione di acido formico risulta $C_0/K_a < 10^2$ M).

Risposta a) 5.23; b) 3.46

Esercizio 6.c.9 Calcolare il volume a cui bisogna diluire 0.100 litri della soluzione di acido ipocloroso dell'Esercizio 6.c.8 per aumentare il pH di 0.5 unità.

Risposta 1.01 litri

Esercizio 6.c.10 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni riguardanti gli elettroliti deboli in soluzione acquosa:

- a) il grado di dissociazione di un acido debole non dipende dalla molarità dell'elettrolita;
- b) il grado di dissociazione di un acido debole aumenta con la concentrazione analitica dell'elettrolita;
- c) a parità di concentrazione, l'elettrolita avente grado di dissociazione maggiore è quello con la costante di dissociazione più grande;
- d) aumentando la concentrazione analitica dell'elettrolita, aumenta la concentrazione della specie dissociata.

Risposta a) falsa; b) falsa; c) vera; d) vera

Esercizio 6.c.11 Calcolare il grado di dissociazione dell'acido formico nelle condizioni dell'**Esercizio 6.c.8**. Calcolare inoltre il volume a cui è necessario portare 0.100 litri della stessa soluzione affinché l'acido risulti dissociato per il 50 %.

Risposta 34.4 %; 0.278 litri

Esercizio 6.c.12 Calcolare il pH e il grado di dissociazione dell'acido cianidrico ($K_a = 4.0 \cdot 10^{-10}$): a) in soluzione acquosa 0.1 M; b) dopo aver diluito con acqua pura questa stessa soluzione 10 volte.

Risposta a) 5.2 %; $6.3 \cdot 10^{-5}$; b) 5.7 %; $2.0 \cdot 10^{-4}$

Esercizio 6.c.13 Calcolare il pH di una soluzione contenente contemporaneamente NH_3 0.1 M e: a) NaOH 0.01 M; oppure b) NaOH 0.001 M; oppure c) NaOH 0.0001 M, sapendo che NH_3 ha $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$. d) Confrontare i risultati con quello della stessa soluzione, ma contenente solo NaOH.

Risposta a) 12.01 (solo NaOH: pH = 12.00); b) 11.28 (solo NaOH: pH = 11.00); c) 11.14 (solo NaOH: pH = 10.00). N.B. una soluzione acquosa 0.1 M di NH_3 ha pH = 11.13.

Esercizio 6.c.14 Calcolare il pH di una soluzione acquosa contenente ammoniaca 0.15 M (NH_3 ; $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) e piridina 0.25 M ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $K_b = 1.8 \cdot 10^{-9}$). (N.B. la piridina è una base molto più debole dell'ammoniaca).

Risposta 11.21

Esercizio 6.c.15 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni:

- a) il rapporto fra la K_a e la K_b di acidi e basi coniugati fra loro è sempre uguale al prodotto ionico dell'acqua;
- b) in una coppia coniugata acido-base, quanto più l'acido è forte, tanto più la base è debole, e viceversa;
- c) per quanto riguarda il pH, una soluzione contenente un sale solubile come NaNO_2 (cioè del tipo: catione non acido e anione basico) si comporta come la soluzione della base NO_2^- ;
- d) una soluzione contenente un sale solubile come NH_4Cl (cioè del tipo: catione acido e anione non basico) è acida a causa dell'idrolisi di NH_4^+ ;
- e) per il calcolo del pH di soluzioni di sali che fanno idrolisi, non si applicano le relazioni usate per le soluzioni di acidi e basi.

Risposta a) falsa; b) vera; c) vera; d) vera; e) falsa

Esercizio 6.c.16 Calcolare il valore di $\text{p}K_b$ della base coniugata dei seguenti acidi: a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($K_a = 6.3 \cdot 10^{-5}$); b) HCO_3^- ($K_{a2} = 4.7 \cdot 10^{-11}$); c) H_2PO_3^- ($K_{a2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$); d) HPO_3^{2-} ($K_{a3} = 3.6 \cdot 10^{-13}$). Ordinare le basi coniugate in ordine di forza crescente.

Risposta a) $\text{p}K_b = 9.80$; b) $\text{p}K_{b1} = 3.67$; c) $\text{p}K_{b2} = 6.79$; d) $\text{p}K_{b1} = 1.56$; forza basica: $\text{PO}_3^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_3^{2-} > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

Esercizio 6.c.17 Sapendo che CFH_2COOH ($K_a = 2.6 \cdot 10^{-3}$), AsO_4^{3-} ($K_{b1} = 3.3 \cdot 10^{-2}$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (piridina: $K_b = 1.8 \cdot 10^{-9}$), e che NaOH e HCl sono, rispettivamente, base e acido entrambi forti in acqua, indicare se i seguenti sali sciolti in acqua danno idrolisi acida o basica: a) CFH_2COONa ; b) Na_3AsO_4 ; c) $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$; d) NaCl. Ordinare le soluzioni dei sali (di uguale concentrazione) secondo il valore di pH crescente.

Risposta a) basica; b) basica; c) acida; d) neutra (non c'è idrolisi). $c < d < a < b$

Esercizio 6.c.18 a) Calcolare il pH della soluzione acquosa 0.1 M formiato di sodio (HCOONa) e confrontare il risultato ottenuto il pH di una soluzione di formiato di ammonio (HCOONH_4); b) di pari concentrazione; c) di concentrazione cinque volte maggiore (0.5 M), sapendo che HCOOH ha $K_a = 1.8 \cdot 10^{-4}$, mentre NH_3 ha $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$. (N.B. vedi pure **Esempio 6.XXVII**).

Risposta a) pH = 8.4 (il sale dà idrolisi basica); b) pH = 6.5 (il sale è anfotero e l'idrolisi acida prevale su quella basica); c) pH = 6.5 (anche quintuplicando la concentrazione il pH non cambia)

Esercizio 6.c.19 Calcolare il pH di una soluzione di fosfato di sodio $1.00 \cdot 10^{-3}$ M, noto che per l'acido fosforico (H_3PO_4) risulta: $K_{a1} = 7.5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 2.2 \cdot 10^{-13}$. (N.B. per la base fosfato (PO_4^{3-}) si calcola facilmente $K_{b1} = K_w/K_{a3}$; $K_{b2} = K_w/K_{a2}$ e $K_{b3} = K_w/K_{a1}$, risultando quindi $K_{b1} \gg K_{b2} \gg K_{b3}$).

Risposta 11.83

Esercizio 6.c.20 Noto che per una soluzione acquosa 0.10 M di nitrato di anilino ($C_6H_5NH_3NO_3$) risulta $pH = 2.80$, calcolare il grado di idrolisi del sale e la K_a dello ione anilino ($C_6H_5NH_3^+$). (N.B. calcolare preventivamente $[H_3O^+]$ nella soluzione del sale)

Risposta $\alpha = 1.58 \%$; $K_a = 2.5 \cdot 10^{-5}$ (N.B. vedi pure **Esempio 6.XXVIII**)

Esercizio 6.c.21 Noto che in una soluzione acquosa 0.010 M di cloruro di piridinio (C_5H_5NHCl) il sale risulta idrolizzato per il 2.357 %, calcolare il pH della soluzione e la K_a della piridina (C_5H_5N).

Risposta $pH = 3.6$; $K_b = 1.8 \cdot 10^{-9}$ (N.B. vedi pure **Esempio 6.XXVIII**)

Esercizio 6.c.22 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni:

- una soluzione tampone mantiene inalterato il pH per qualsiasi aggiunta di acidi e basi;
- una efficace soluzione tampone contiene quantità paragonabili di una coppia coniugata acido-base;
- una soluzione tampone HA/A^- avente $pH = pK_{a,HA}$ esprime la sua massima capacità tampone;
- il pH di qualsiasi soluzione tampone si può calcolare tramite l'equazione di Henderson-Hasselbach;
- per una soluzione tampone contenente la specie basica B e l'acido coniugato BH^+ il massimo potere tampone si ottiene se $[B] = [BH^+]$;
- per una soluzione tampone contenente la specie basica B e l'acido coniugato BH^+ il massimo potere tampone si ottiene se $pH = pK_{b,B}$.

Risposta a) falsa; b) vera; c) vera; d) falsa; e) vera; f) falsa

Esercizio 6.c.23 Dire quali delle seguenti operazioni di mescolamento può produrre una soluzione tampone:

- soluzione di un acido debole (HA) con una soluzione della sua base coniugata (A^-);
- soluzione di un acido forte (HA) con uguale volume di una soluzione di una base forte;
- soluzione di un acido debole (HA) ed un difetto di base forte;
- soluzione di una base debole (B) ed un moderato eccesso di acido forte;
- soluzione di una base debole (B) con una soluzione del suo acido coniugato (BH^+).

Risposta a) vera; b) falsa; c) vera; d) falsa; e) vera

Esercizio 6.c.24 Data una soluzione di acido cianidrico 0.10 M (HCN ha $K_a = 6.2 \cdot 10^{-10}$), dire se si forma una soluzione tampone per aggiunta delle seguenti sostanze fino alla concentrazione indicata: a) NaOH 0.05 M; b) NaOH 0.06 M; c) NaOH 0.1 M; d) HCl 0.1 M; e) NaCN 0.1 M.

Risposta a) si; b) si; c) no; d) no; e) si

Esercizio 6.c.25 Per le risposte affermative dell'**Esercizio 6.c.23**, calcolare il pH delle soluzioni tampone ottenute e stabilire l'ordine decrescente del potere tampone per queste tre soluzioni. (N.B. confrontare le concentrazioni delle coppie coniugate).

Risposta a) 9.2; b) 9.4; e) 9.2. Potere tampone $e > a > b$

Esercizio 6.c.26 Calcolare il pH della soluzione ottenuta mescolando 100 ml di una soluzione acquosa di piridina 0.2 M (C_5H_5N ; $K_b = 1.8 \cdot 10^{-9}$) con: a) 50 ml di HCl 0.2 M; b) 100 ml di HCl 0.1 M; c) 200 ml di HCl 0.05 M.

Risposta Nei tre casi proposti, la quantità di acido forte aggiunto è sempre pari alla metà della base debole (piridina) presente, quindi la risposta è sempre $pH = 14 - pK_b = 5.25$

Esercizio 6.c.27 Si mescolano 500 ml di una soluzione acquosa di acido fosforoso 0.1 M (per H_3PO_3 ; $K_{a1} = 1.6 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 7.0 \cdot 10^{-7}$) con un volume di NaOH 0.2 M pari a: a) 125 ml; b) 375 ml. Dire se si ottengono soluzioni tampone nei due casi e calcolarne il pH. Confrontare i risultati ottenuti con i valori di pK_{a1} e pK_{a2} dell'acido fosforoso. Quali sono le specie coniugate tamponanti nei due casi?

Risposta a) $pH = pK_{a1}$; b) $pH = pK_{a2}$. Si tratta in entrambi i casi di soluzioni tampone alla massima capacità tampone per le concentrazioni date. Specie tamponanti: a) $H_3PO_3/H_2PO_3^-$; b) $H_2PO_3^-/HPO_3^{2-}$

Esercizio 6.c.28 Considerando il risultato dell'**Esercizio 6.c.27-b**, calcolare il volume di NaOH 0.2 M da aggiungere a 500 ml di una soluzione acquosa di acido fosforoso 0.1 M per ottenere una soluzione tampone a pH neutro. (N.B. pH neutro è maggiore del valore di pK_{a2} , quindi serve più NaOH per generare la soluzione tampone richiesta).

Risposta a) 468.75 ml

Esercizio 6.c.29 Per la soluzione ottenuta nel risultato dell'**Esercizio 6.c.26-a**, calcolare: a) il volume di HCl 0.1 M da aggiungere per abbassare il pH di 0.2 unità; b) il volume di NaOH 0.1 M da aggiungere per alzare il pH di 0.2 unità. (N.B. vedi pure **Esempio 6.XXXIV**).

Risposta a) = b) = 56.57 ml

Esercizio 6.c.30 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni:

- le proprietà colligative delle soluzioni dipendono solo dalla loro concentrazione analitica;
- le proprietà colligative di una data soluzione dipendono solo dal numero di particelle in essa disciolte, indipendentemente dalla loro natura;
- a parità di concentrazione analitica, tutte le soluzioni degli acidi presentano gli stessi valori delle proprietà colligative;
- per le soluzioni acquose di sali basici di formula generale A_nB_m , il binomio di van't Hoff si scrive come $i = m + n [1 + \alpha (v-1)]$;
- rispetto al solvente puro, una soluzione ha temperatura di ebollizione maggiore e temperatura di congelamento minore;
- se in una soluzione acquosa sono presenti un acido forte ed uno debole di pari concentrazione, le proprietà colligative dipendono praticamente solo dall'acido forte.

Risposta a) falsa; b) vera; c) falsa; d) falsa; e) vera; f) falsa

Esercizio 6.c.31 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni riguardanti due diverse soluzioni acquose dei soluti A e B a parità di concentrazione analitica:

- A = idrossido di potassio KOH, B = idrossido di calcio $Ca(OH)_2$: la pressione osmotica dovuta ad A è la metà di quella di B;
- A = acido formico ($HCOOH$ $K_a = 1.8 \cdot 10^{-4}$), B = acido bromidrico (HBr acido forte): l'innalzamento ebullioscopico provocato dalla presenza di A è maggiore di quello dovuto a B;
- A = acido formico ($HCOOH$ $K_a = 1.8 \cdot 10^{-4}$), B = acido acetico (CH_3COOH $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$): l'abbassamento crioscopico provocato dalla presenza di A è minore di quello dovuto a B;
- A = formiato di sodio ($HCOONa$), B = acetato di sodio (CH_3COONa): l'abbassamento crioscopico provocato dalla presenza di A è minore di quello dovuto a B. (N.B. si considerino le K_a riportate nel punto "c" precedente);
- A = nitrato di calcio ($Ca(NO_3)_2$), B = solfato di sodio (Na_2SO_4 ; si consideri H_2SO_4 come acido diprotico forte): la pressione di vapore è maggiore per la soluzione A;
- A = acido acetico (CH_3COOH $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$), B = ammoniaca (NH_3 $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$): le due soluzioni presentano le stesse proprietà colligative.

Risposta a) falsa; b) falsa; c) falsa; d) vera; e) falsa (risultano uguali); f) vera (N.B. sono entrambi elettroliti deboli monoprotici ed hanno valori numerici delle costanti (acida per CH_3COOH e basica per NH_3) uguali).

Esercizio 6.c.32 Noto che per l'acqua la costante ebullioscopica vale $0.51 \text{ } ^\circ\text{C kg mole}^{-1}$, calcolare la temperatura di ebollizione (alla pressione di 1.0 atm) delle soluzioni acquose, tutte 0.10 molale, dei seguenti soluti: a) glucosio ($C_6H_{12}O_6$ non elettrolita); b) cloruro di sodio ($NaCl$ sale neutro); c) acido formico ($HCOOH$ $\alpha = 0.40$); d) formiato di sodio ($HCOONa$ grado di idrolisi dell'anione $\alpha = 0.12$); e) solfato d'ammonio ($(NH_4)_2SO_4$ grado di idrolisi del catione $\alpha = 0.09$. N.B. si consideri H_2SO_4 come acido diprotico forte).

Risposta a) $100.051 \text{ } ^\circ\text{C}$; b) $100.102 \text{ } ^\circ\text{C}$; c) $100.071 \text{ } ^\circ\text{C}$; d) $100.111 \text{ } ^\circ\text{C}$; e) $100.162 \text{ } ^\circ\text{C}$

Esercizio 6.c.33 Noto che la costante crioscopica dell'acqua vale $1.86 \text{ } ^\circ\text{C kg mole}^{-1}$, calcolare la massa di soluto teoricamente necessaria per abbassare di $10 \text{ } ^\circ\text{C}$ la temperatura di congelamento di una soluzione preparata sciogliendo in 4 kg di acqua i seguenti soluti: a) $NaCl$; b) $Mg(OH)_2$; c) acido acetico (CH_3COOH $\alpha = 0.10$); d) acetato di magnesio ($(CH_3COO)_2Mg$ grado di idrolisi dell'anione $\alpha = 0.06$).

Risposta a) 628.5 g; b) 1173.0 g; c) 980.9 g

Esercizio 6.c.34 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni riguardanti le reazioni fra acidi e basi di Brønsted-Lowry in soluzione acquosa:

- acidi e basi reagiscono fra loro producendo un sale (e acqua se la base è un idrossido);
- acidi forti e basi forti reagiscono fra loro formando un sale neutro;
- acidi deboli e basi forti reagiscono fra loro formando un sale acido;
- acidi forti e basi deboli reagiscono fra loro formando un sale acido.

Risposta a) vera; b) vera; c) falsa; d) vera

Esercizio 6.c.35 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni riguardanti le reazioni fra acidi e basi di Brønsted-Lowry in soluzione acquosa:

- acidi e basi monoprotici reagiscono fra loro in rapporto molare 2:1;
- gli acidi poliprotici reagiscono con le basi cedendo contemporaneamente tutti i protoni disponibili;
- in una reazione di titolazione acido-base, si arriva al punto di equivalenza quando è stata aggiunta la quantità esatta di titolante che fa reagire (trasferimento di un H^+) tutto il titolato presente;
- al punto di equivalenza della reazione acido-base $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$, il pH sarà neutro;
- al punto di equivalenza della reazione acido-base $HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$, il pH sarà basico (N.B. NH_3 è base debole);

f) al punto di equivalenza della reazione acido-base $\text{HCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$, il pH sarà basico (N.B. HCOOH è acido debole).

Risposta a) falsa; b) falsa; c) vera; d) vera; e) falsa (NH_4Cl è un sale acido); f) vera (HCOONa è un sale basico)

Esercizio 6.c.36 Calcolare il pH al punto di equivalenza nella titolazione di una soluzione di HNO_3 (acido forte) con KOH (Base forte).

Risposta $\text{pH} = 7$ (neutro, indipendentemente dalla concentrazione di titolato e titolante).

Esercizio 6.c.37 Si vogliono titolare 100 ml di una soluzione 0.01 M di acido fluoridrico (HF $K_a = 1.8 \cdot 10^{-4}$) utilizzando come titolante NaOH : a) 0.01 M; b) 0.10 M; c) 0.001M. Dopo aver scritto e bilanciato la reazione di titolazione, calcolare le moli di NaOH necessarie per completare la titolazione e il volume delle suddette soluzioni a-c di NaOH che è necessario impiegare. Infine, dire se i volumi a-c delle soluzioni di NaOH da impiegare sarebbero diversi se invece di HF avessimo avuto HCl (un acido forte).

Risposta $\text{HF} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$; NaOH necessario = 0.001 moli; a) 100 ml (N.B. lo stesso volume della soluzione di HF); b) 10 ml (N.B. un decimo rispetto al caso "a"); c) 1000 ml (N.B. dieci volte maggiore rispetto al caso "a"). Con HCl invece di HF non cambiano i volumi delle soluzioni di NaOH da impiegare.

Esercizio 6.c.38 Per i tre casi a-c dell'**Esercizio 6.c.37** calcolare il pH al punto di equivalenza nella titolazione della soluzione di HF data, considerando i volumi additivi (vedi pure Tabella 6.I). Infine, dire se il pH al punto di equivalenza sarebbe lo stesso con HCl (acido forte) al posto di HF .

Risposta a) 10.9; b) 11.1; c) 10.6. Con HCl il pH all'equivalenza sarebbe sempre neutro.

Esercizio 6.c.39 Si esegue la titolazione di 50.0 ml di soluzione acquosa della base NH_3 ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) 0.1 M con una soluzione acquosa di HClO_4 di pari concentrazione. Scrivere la reazione acido-base e calcolare: a) il volume di soluzione titolate necessario; b) il pH al punto di equivalenza, considerando i volumi additivi (vedi pure Tabella 6.I).

Risposta $\text{NH}_3 + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4$; a) 50 ml (N.B. essendo titolante e titolato di pari concentrazione, anche i volumi delle due soluzioni da impiegare saranno uguali); b) $\text{pH} = 5.3$

Esercizio 6.c.40 Dopo aver scritto la reazione acido-base fra acido benzoico e idrossido di potassio, calcolare il pH delle soluzioni ottenute mescolando 100 ml di una soluzione acquosa di $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($K_a = 6.3 \cdot 10^{-5}$) 0.01 M con i seguenti volumi di una soluzione acquosa 0.10 M di KOH : a) 5.0 ml; b) 9.0 ml; c) 10.0 ml; d) 11.0 ml (N.B. vedi pure **ESEMPIO 6.XXXIX-b**. In tutti i casi si considerino i volumi additivi).

Risposta $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$;

a) siamo a metà della titolazione: $\text{pH} = \text{p}K_a = 4.20$;

b) siamo al 90 % della titolazione: $\text{pH} = 5.15$;

c) siamo al punto di equivalenza: $\text{pH} = 8.08$;

d) titolante in eccesso del 10 %: $\text{pH} = 10.95$

Esercizio 6.c.41 Dopo aver scritto le reazioni acido-base del caso, calcolare il pH delle soluzioni ottenute mescolando 200 ml di una soluzione acquosa di carbonato di sodio 0.040 M (per H_2CO_3 $K_{a1} = 4.2 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 4.8 \cdot 10^{-11}$) con i seguenti volumi di una soluzione acquosa 0.020 M di HNO_3 : a) 200 ml; b) 400 ml; c) 600 ml; d) 800 ml; 1000 ml (N.B. vedi pure **ESEMPIO 6.XLIV**. In tutti i casi si considerino i volumi additivi).

Risposta Per i punti a-b la reazione da considerare è $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaNO}_3$;

a) siamo a metà della prima titolazione ($[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]$): $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 10.32$;

b) siamo al primo punto di equivalenza (soluzione di NaHCO_3): $\text{pH} = 8.35$;

per i punti c-d la reazione da considerare è $\text{NaHCO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$;

c) siamo a metà della seconda titolazione ($[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$): $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 6.38$;

d) siamo al secondo punto di equivalenza (soluzione di H_2CO_3): $\text{pH} = 4.24$;

e) titolante in eccesso: $\text{pH} = 2.48$

Esercizio 6.c.42 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni riguardanti la solubilità dei sali in soluzione acquosa:

a) dati due sali, è più solubile in acqua quello la cui massa disciolta nella soluzione satura è maggiore;

b) la solubilità di un sale in acqua è espressa dalla concentrazione degli ioni del sale nella soluzione satura;

c) la solubilità di un sale in acqua è espressa dalla sua concentrazione analitica nella soluzione satura;

d) la solubilità di un sale in acqua non è influenzata dal pH della soluzione;

e) il K_{ps} di un sale in acqua non è influenzato dal pH della soluzione;

f) il K_{ps} di un sale è espresso dal prodotto delle concentrazioni del catione e dell'anione dello stesso sale nella sua soluzione acquosa satura.

Risposta a) falsa; b) falsa; c) vera; d) falsa; e) vera; f) falsa

Esercizio 6.c.43 Discutere la correttezza delle seguenti affermazioni riguardanti un sale poco solubile di formula A_aB_b in cui A e B rappresentano, rispettivamente, il catione e l'anione del sale:

- a) $K_{ps} = [A]^b [B]^a$;
- b) nella soluzione satura è sempre verificata l'equazione $K_{ps} = [A]^a [B]^b$;
- c) non si osserva precipitato di $A_aB_{b(s)}$ se nella soluzione $K_{ps} > [A]^a [B]^b$;
- d) la solubilità in acqua del sale è espressa indifferentemente dalla [A] oppure da [B] della soluzione satura;
- e) la solubilità in acqua del sale nella soluzione satura è espressa come $[A]_{eq}/a$ oppure $[B]_{eq}/b$;
- f) indicando con S la solubilità del sale in acqua (in moli litro⁻¹), risulta $K_{ps} = (b S)^a (a S)^b = (b^a a^b) (S)^{a+b}$;
- g) la solubilità di un idrossido poco solubile aumenta al diminuire del pH.

Risposta a) falsa; b) vera; c) vera; d) falsa; e) vera; f) falsa; g) vera

Esercizio 6.c.44 Trascurando eventuali fenomeni di idrolisi degli ioni, calcolare la solubilità dei seguenti sali di cui è dato il valore del K_{ps} : a) CuI ($K_{ps} = 5.1 \cdot 10^{-12}$); b) CuS ($K_{ps} = 1.3 \cdot 10^{-36}$); c) BaF₂ ($K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-6}$); d) Hg₂Cl₂ ($K_{ps} = 2.6 \cdot 10^{-18}$); e) Ag₂S ($K_{ps} = 6.3 \cdot 10^{-51}$); f) Al(OH)₃ ($K_{ps} = 1.0 \cdot 10^{-33}$).

Risposta a) $2.3 \cdot 10^{-6}$ moli litro⁻¹; b) $1.1 \cdot 10^{-18}$ moli litro⁻¹; c) $7.5 \cdot 10^{-3}$ moli litro⁻¹; d) $2.0 \cdot 10^{-5}$ moli litro⁻¹; e) $1.2 \cdot 10^{-17}$ moli litro⁻¹; f) $2.5 \cdot 10^{-9}$ moli litro⁻¹

Esercizio 6.c.45 Calcolare il K_{ps} per i seguenti sali di cui è data la solubilità (S) in acqua: a) CuCl ($S = 1.00 \cdot 10^{-3}$ moli litro⁻¹); b) Cu₂S ($S = 1.71 \cdot 10^{-16}$ moli litro⁻¹); c) Hg₂I₂ ($S = 5.23 \cdot 10^{-8}$ moli litro⁻¹); d) Cu(IO₃)₂ ($S = 3.27 \cdot 10^{-3}$ moli litro⁻¹); e) Fe(OH)₃ ($S = 9.28 \cdot 10^{-11}$ moli litro⁻¹); f) Cd₃(PO₄)₂ ($S = 1.18 \cdot 10^{-1}$ moli litro⁻¹).

Risposta a) $1.0 \cdot 10^{-6}$; b) $2.0 \cdot 10^{-47}$; c) $1.2 \cdot 10^{-28}$; d) $1.4 \cdot 10^{-7}$; e) $2.0 \cdot 10^{-39}$; f) $2.5 \cdot 10^{-3}$

Esercizio 6.c.46 Calcolare la concentrazione minima di ioni argento necessaria per iniziare la precipitazione del sale in una soluzione acquosa 10^{-5} M di: a) I⁻ (AgI $K_{ps} = 1.5 \cdot 10^{-16}$); b) SO₄²⁻ (Ag₂SO₄ $K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-5}$); c) PO₄³⁻ (Ag₃PO₄ $K_{ps} = 1.3 \cdot 10^{-20}$).

Risposta a) $1.5 \cdot 10^{-11}$ moli litro⁻¹; b) 1.30 moli litro⁻¹; c) $1.1 \cdot 10^{-5}$ moli litro⁻¹

Esercizio 6.c.47 Calcolare la concentrazione minima dell'anione indicato di seguito necessaria per iniziare la precipitazione del corrispondente sale di bario da una soluzione acquosa in cui $[Ba^{2+}] = 10^{-3}$ M: a) CO₃²⁻ (BaCO₃ $K_{ps} = 8.1 \cdot 10^{-9}$); b) F⁻ (BaF₂ $K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-6}$); c) PO₄³⁻ (Ba₃(PO₄)₂ $K_{ps} = 1.3 \cdot 10^{-29}$).

Risposta a) $8.1 \cdot 10^{-6}$ moli litro⁻¹; b) $4.1 \cdot 10^{-2}$ moli litro⁻¹; c) $1.1 \cdot 10^{-10}$ moli litro⁻¹

Esercizio 6.c.48 Stabilire se si forma un precipitato mescolando uguali volumi V delle seguenti soluzioni e in caso affermativo, calcolare le moli di precipitato formato se V = 0.25 litri:

- a) Ca²⁺ = $4.0 \cdot 10^{-1}$ M con CrO₄²⁻ $2.0 \cdot 10^{-2}$ M (CaCrO₄ $K_{ps} = 7.1 \cdot 10^{-4}$);
- b) Ca²⁺ = $2.0 \cdot 10^{-3}$ M con F⁻ $5.0 \cdot 10^{-5}$ M (CaF₂ $K_{ps} = 3.9 \cdot 10^{-11}$).

Risposta a) precipitano $3.17 \cdot 10^{-3}$ moli di CaCrO₄; b) non si forma precipitato