

CAPITOLO 5

5.11 Risultati degli esercizi di ricapitolazione

Esercizio 1. a) vero; b) vero; c) falso; d) vero; e) vero; f) falso; g) vero; h) vero; i) vero; j) falso; k) falso; l) falso; m) vero.

Esercizio 2. a) uno, all'unico PE; b) zero; c) uno, al secondo PE; d) uno, al secondo PE; e) due, ad entrambi i PE; f) uno, al primo PE; g) uno, al secondo PE; h) due, ad entrambi i PE; i) uno, al primo PE; j) uno, al secondo PE; k) due, ad entrambi i PE; l) uno, al terzo PE; m) due, al primo ed al terzo PE; n) uno, al terzo PE; o) tre, a tutti i PE.

Esercizio 3. Vedere Figura a fine capitolo. È titolata prima la base più forte (cianuro). Il secondo PE, quello del formiato, è poco evidente poiché il formiato ($K_b = 5.5 \cdot 10^{-11}$) è una base molto debole.

Esercizio 4. Vedere Figura dell'esercizio 3 a fine capitolo.

Esercizio 5. Vedere Figura a fine capitolo. È titolato prima l'acido più forte (cloridrico). Il primo PE, quello del cloridrico, è poco evidente poiché l'acido lattico è a sua volta piuttosto forte.

Esercizio 6. Vedere Figura dell'esercizio 5 a fine capitolo.

Esercizio 7. Vedere Figura a fine capitolo. Il secondo PE è meno evidente rispetto al caso dell'esercizio 5, poiché l'ammonio presente in questo caso abbassa il pH della miscela nell'intorno del secondo PE.

Esercizio 8. Vedere Figura a fine capitolo.

Esercizio 9. Vedere Figura dell'esercizio 8 a fine capitolo.

Esercizio 10. Vedere Figura a fine capitolo; poiché $pK_{b1} = 7.42$ e $pK_{b2} = 12.07$, si vede solo il primo PE. Se si opera con l'approccio algebrico, si deve ricavare un'equazione in funzione di Φ analoga alla (5.11); usando tale equazione, le prime dieci righe ottenute per i dati sono le seguenti:

pH	$[H_3O^+]$	Φ
9.28	$5.248 \cdot 10^{-10}$	$4.304 \cdot 10^{-5}$
9.27	$5.370 \cdot 10^{-10}$	$8.788 \cdot 10^{-5}$
9.26	$5.495 \cdot 10^{-10}$	$1.328 \cdot 10^{-4}$
9.25	$5.623 \cdot 10^{-10}$	$1.777 \cdot 10^{-4}$
9.24	$5.754 \cdot 10^{-10}$	$2.227 \cdot 10^{-4}$
9.23	$5.888 \cdot 10^{-10}$	$2.679 \cdot 10^{-4}$
9.22	$6.026 \cdot 10^{-10}$	$3.132 \cdot 10^{-4}$
9.21	$6.166 \cdot 10^{-10}$	$3.586 \cdot 10^{-4}$
9.20	$6.310 \cdot 10^{-10}$	$4.042 \cdot 10^{-4}$
9.19	$6.456 \cdot 10^{-10}$	$4.501 \cdot 10^{-4}$

Esercizio 11. Vedere Figura a fine capitolo.

Esercizio 12. Vedere Figura a fine capitolo. Non si vedono salti di pH ai primi due PE poiché le differenze tra pK_{b1} (= 8.59) e pK_{b2} (= 9.25), e tra pK_{b2} e pK_{b3} (= 10.91), sono molto piccole; non si vede un salto nemmeno al terzo PE poiché K_{b3} è minore di 10^{-10} .

Esercizio 13. Vedere Figura a fine capitolo.

Esercizio 14. Vedere Figura a fine capitolo.

Esercizio 15. Vedere Figura a fine capitolo. Il salto di pH al PE è maggiore per la titolazione con acido cloridrico (dato che $pK_{a2} < pK_{b2}$); ricordando che il salto di pH al PE è correlato all'esattezza e alla precisione, si può affermare che la titolazione dell'anfolita in esame con acido cloridrico è più esatta e più precisa di quella con idrossido di sodio.

Esercizio 16. $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + C_A(\alpha_1 + 2\alpha_0 - \alpha_3 - 2\Phi)$. Vedere Figura a fine capitolo.

Esercizio 17. Vedere Figure *a* e *b* a fine capitolo.

Esercizio 18. *a)* vero; *b)* vero; *c)* falso; *d)* vero; *e)* falso (tranne casi rari); *f)* vero; *g)* falso; *h)* falso; *i)* vero; *j)* falso.

Esercizio 19. La tabella è riportata di seguito. Per i grafici vedere Figure *a*, *b*, *c*, e *d* a fine capitolo. Sia i grafici di derivata prima e del suo inverso, sia il grafico di derivata seconda, restituiscono un volume al PE pari a 6.83 mL.

<i>v</i> (mL)	pH	\bar{v} (mL)	$\frac{dpH}{dv}$ (mL ⁻¹)	$\frac{dv}{dpH}$ (mL)	$\bar{\bar{v}}$ (mL)	$\frac{d^2pH}{d\bar{v}^2}$ (mL ⁻²)
0.00	2.00	—	—	—	—	—
1.00	2.07	0.500	0.070	14.286	—	—
2.00	2.15	1.500	0.080	12.500	1.000	0.010
3.00	2.25	2.500	0.100	10.000	2.000	0.020
4.00	2.38	3.500	0.130	7.692	3.000	0.030
5.00	2.57	4.500	0.190	5.263	4.000	0.060
6.00	2.91	5.500	0.340	2.941	5.000	0.150
6.40	3.18	6.200	0.675	1.482	5.850	0.479
6.60	3.44	6.500	1.300	0.769	6.350	2.083
6.70	3.66	6.650	2.200	0.454	6.575	6.000
6.75	3.84	6.725	3.600	0.278	6.688	18.667
6.80	4.13	6.775	5.800	0.172	6.750	44.000
6.86	9.18	6.830	84.167	0.012	6.802	1424.848
6.90	9.87	6.880	17.250	0.058	6.855	-1338.333
7.00	10.34	6.950	4.700	0.213	6.915	-179.286
7.10	10.56	7.050	2.200	0.454	7.000	-25.000
7.30	10.82	7.200	1.300	0.769	7.125	-6.000
7.60	11.04	7.450	0.733	1.364	7.325	-2.267
8.00	11.22	7.800	0.450	2.222	7.625	-0.810
9.00	11.50	8.500	0.280	3.571	8.150	-0.243
10.00	11.66	9.500	0.160	6.250	9.000	-0.120

11.00	11.78	10.500	0.120	8.333	10.000	-0.040
12.00	11.88	11.500	0.100	10.000	11.000	-0.020

Esercizio 20. Vedere Figura a fine capitolo. Il volume al PF è 6.75 mL; la concentrazione stechiometrica di acido è 0.0027 M.

Esercizio 21. Vedere Figura a fine capitolo. $K_b \approx 10^{-4}$; Il volume al PF è 6.80 mL; la concentrazione stechiometrica di base è 0.0136 M.

Esercizio 22. a) falso; b) vero; c) falso; d) vero; e) vero; f) falso; g) vero; h) vero; i) falso; j) vero.

Esercizio 23. Esattezza teorica = a) 0.33%; b) -0.021%; c) -4.2%;
Precisioni teoriche = a) 3.3% e 0.033%; b) -0.0033% e -0.13%; c) -0.53% e -33.3%;
Precisione intrinseca = $\pm 0.0033\%$.

Esercizio 24. +13.0% e -11.8%; il limite di rivelabilità è molto maggiore di 0.1 M.

Esercizio 25. Vedere diagramma logaritmico della miscela titolata a fine capitolo.

Al primo PE, titolazione di HX: $\text{pH} = 4.71$, $E_r = \frac{[\text{OH}^-] + [\text{Y}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HX}]}{C_{\text{A(X)}}}$

Al secondo PE, titolazione di HX + HY: $\text{pH} = 9.40$, $E_r = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HX}] - [\text{HY}]}{C_{\text{A(X)}} + C_{\text{A(Y)}}}$

Sulla base del pH dei vari PE, il rosso Congo si può usare per determinare il primo PE, gli altri due indicatori per valutare il secondo PE.

Al primo PE col rosso Congo: esattezza = -3.9%, precisione = -34.0% e 1.1%. Con tale indicatore la titolazione dell'acido HX non è né esatta né precisa e quindi non è fattibile.

Al secondo PE col blu di timolo: esattezza = -0.46%, precisione = -3.0% e 0.12%. Con tale indicatore la titolazione della miscela di acidi è fattibile a patto di non fermarsi all'inizio del viraggio.

Al secondo PE col giallo alizarina: esattezza = 6.3%, precisione = 0.77% e 50.0%. Con tale indicatore la titolazione della miscela di acidi non è fattibile, ma si possono avere dei risultati accettabili cogliendo l'inizio del viraggio.

Esercizio 26. Vedere Figura a fine capitolo.

Precisione intrinseca = $\pm 0.050\%$;

esattezza teorica = -0.048%; precisioni teoriche = +0.019% e -0.050%

La titolazione col rosso fenolo ha un'ottima esattezza ed un'ottima precisione teorica ed è quindi utilizzabile a scopo analitico.

Esercizio 27. Vedere diagramma logaritmico della soluzione titolata a fine capitolo.

Con l'indicatore dato si può evidenziare il secondo PE. L'errore a tale PE vale:

$$E_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}]}{2C_A}, \text{ da cui } E_r = +0.65\%.$$

Esercizio 28. Vedere Figura a fine capitolo. Deve essere scelto il secondo PE. $E_r = +0.79\%$

Esercizio 29. Vedere Figura a fine capitolo. Deve essere scelto il primo PE. Il blu di bromotimolo è l'indicatore più adatto. Esattezza teorica = -0.30%, precisione teorica = -3.0% e +1.2%

Esercizio 30. Vedere diagramma logaritmico della soluzione titolata a fine capitolo. Solo il terzo PE è analiticamente utilizzabile. A tale PE è:

$$E_r = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HAc}] - [\text{HFt}^-] - 2[\text{H}_2\text{Ft}]}{C_{\text{HAc}} + 2C_{\text{H}_2\text{Ft}}}$$
, da cui $E_r = -0.021\%$, per cui l'esattezza teorica è adeguata.

Esercizio 31. a) $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$

b) $[\text{H}_3\text{O}^+] + C_B = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \Phi C_B + \alpha_1 C_{\text{CO}_2} + 2\alpha_0 C_{\text{CO}_2}$

c)
$$E_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}]}{C_B}$$

d) vedere Figura a fine capitolo.

e) vedere Figura a fine capitolo.

f) esattezza = -7.4%, precisione = -3.1% e -9.5%.

g) esattezza = 0.00095%, precisione = 0.0099% e -0.0037%.

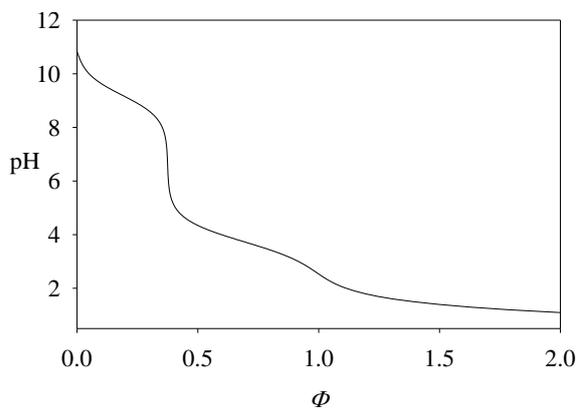
h) l'esattezza e la precisione teoriche peggiorano di molto in presenza di carbonatazione, dato che il PE di interesse (il secondo) si sposta da pH = 7 (assenza di carbonatazione) a pH \approx 4.5. Esattezza e precisione potrebbero migliorare (cioè è possibile comunque quantificare C_B) scegliendo un indicatore che vira intorno a pH = 4.5. Tuttavia, poiché il salto di pH a tale PE è molto più modesto di quello che avrebbe NaOH 0.01 M presente da solo, la titolazione di idrossido carbonatato è meno esatta e precisa di quella dell'idrossido non carbonatato.

Esercizio 32. Vedere diagramma logaritmico a fine capitolo. Deve essere scelto il primo PE. Il PF è a pH = 9.40. Esattezza teorica = -0.20%.

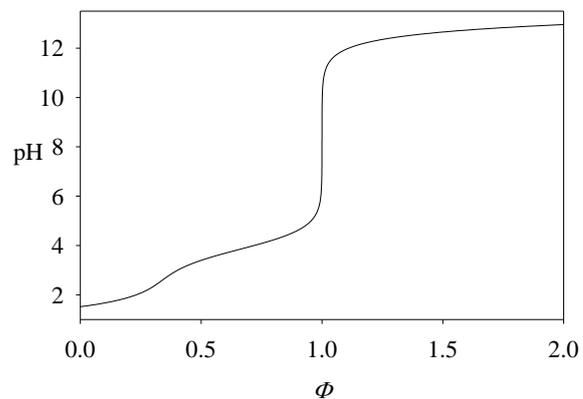
Esercizio 33. a) basico; b) acido; c) acido; d) basico.

5.11.1 Figure relative agli esercizi di ricapitolazione

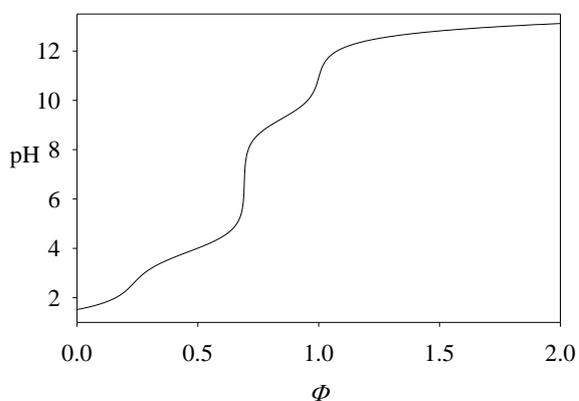
Esercizio 3



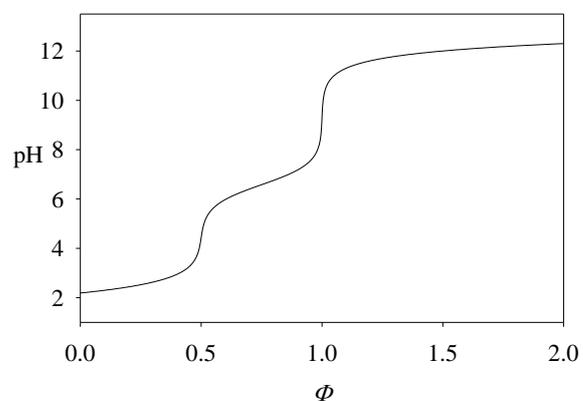
Esercizio 5



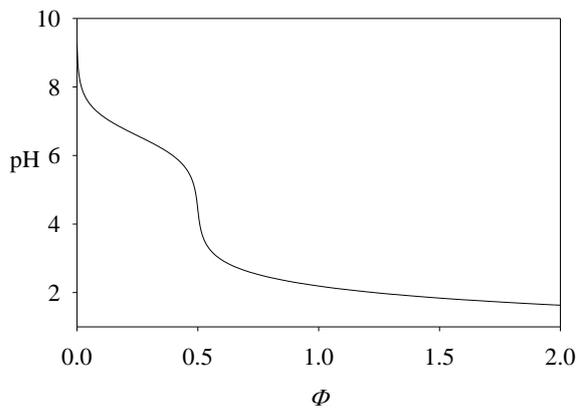
Esercizio 7



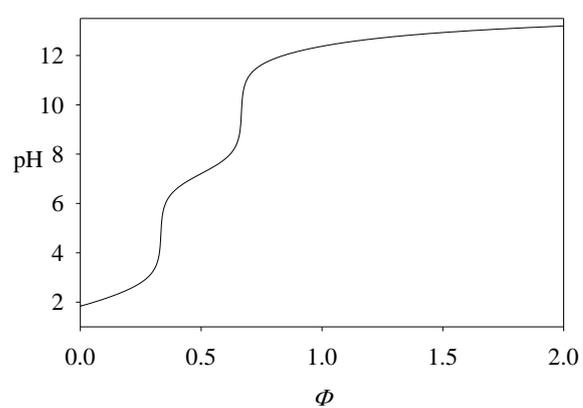
Esercizio 8



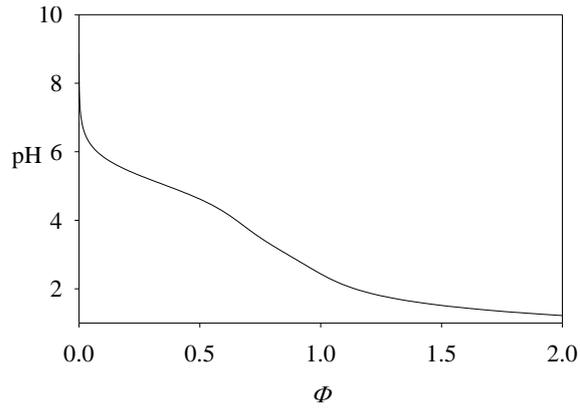
Esercizio 10



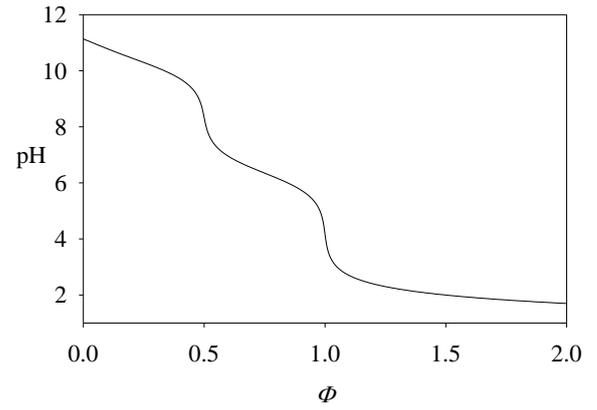
Esercizio 11



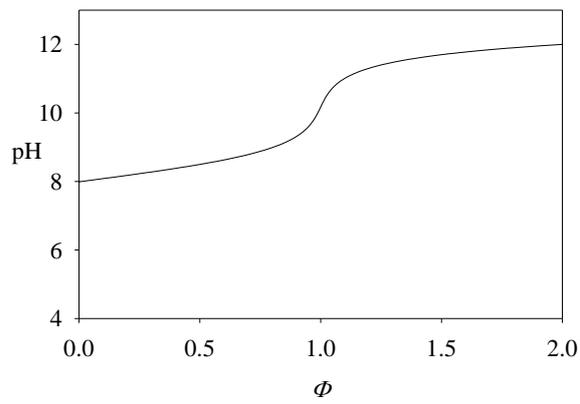
Esercizio 12



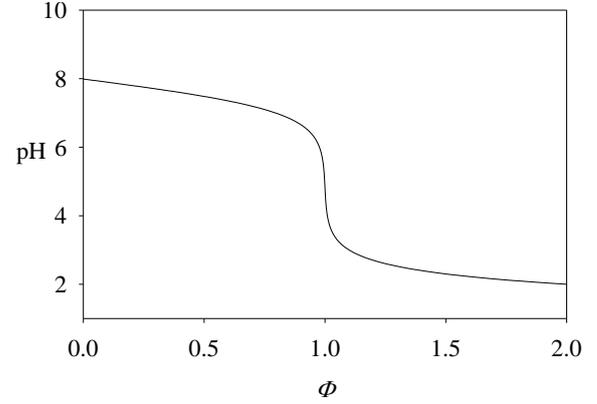
Esercizio 13



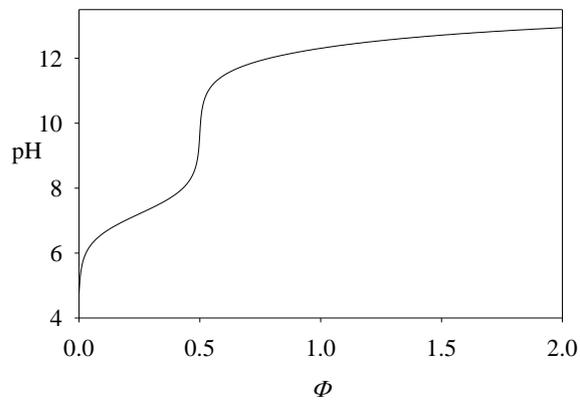
Esercizio 14



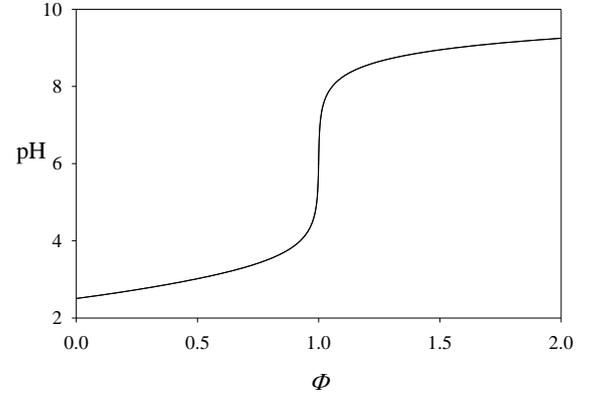
Esercizio 15



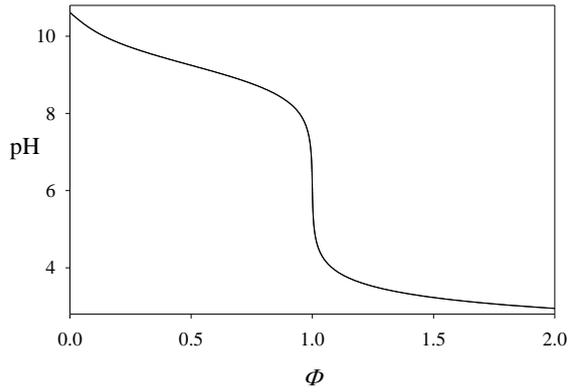
Esercizio 16



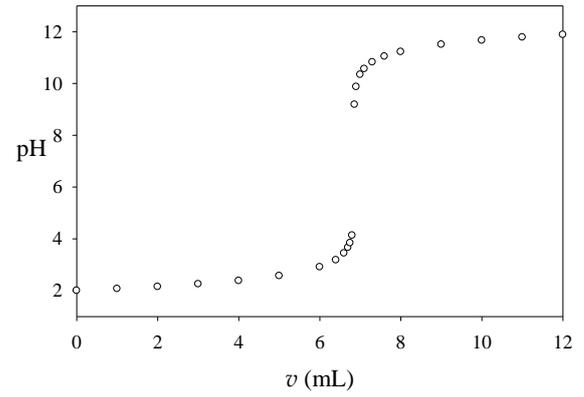
Esercizio 17a



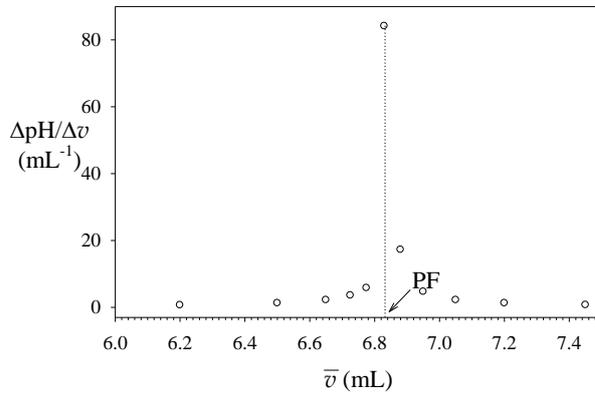
Esercizio 17b



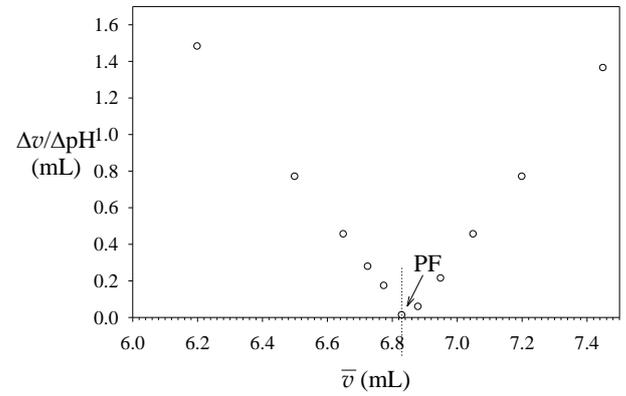
Esercizio 19a



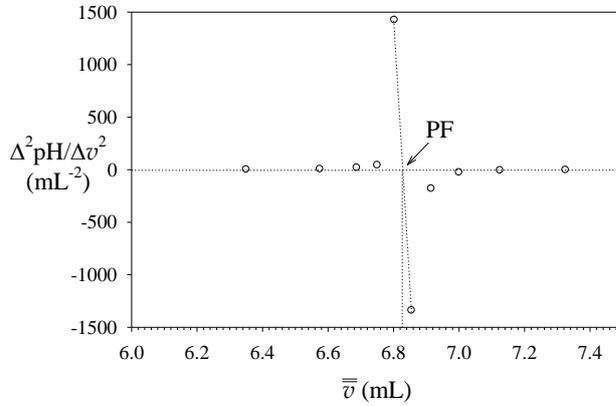
Esercizio 19b



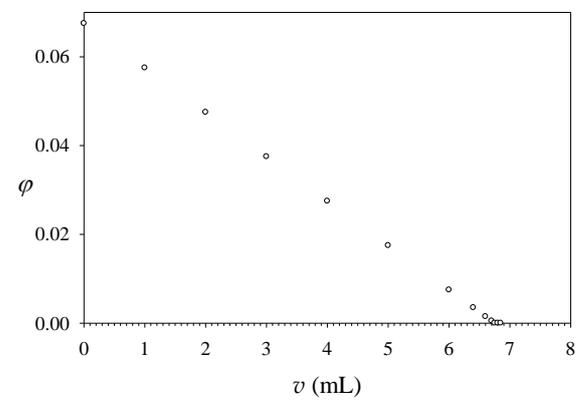
Esercizio 19c



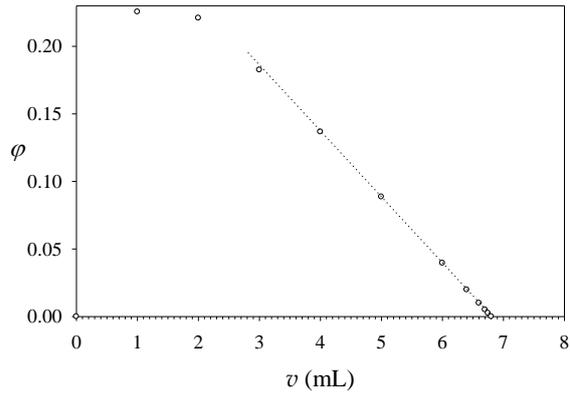
Esercizio 19d



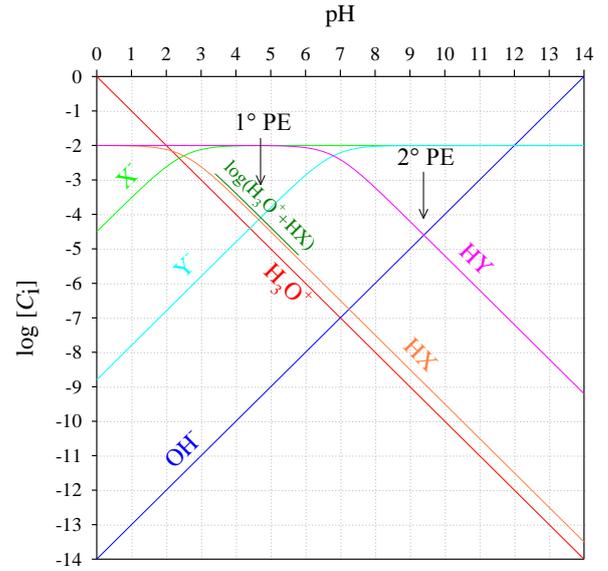
Esercizio 20



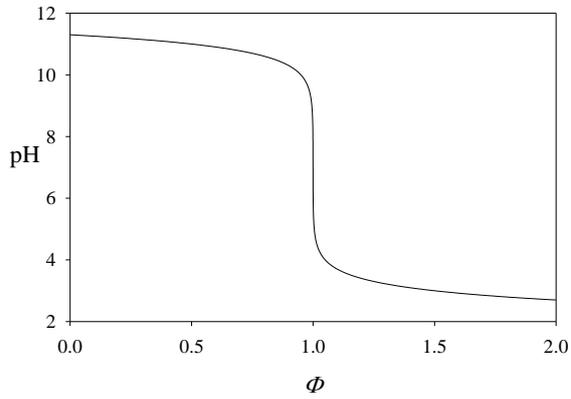
Esercizio 21



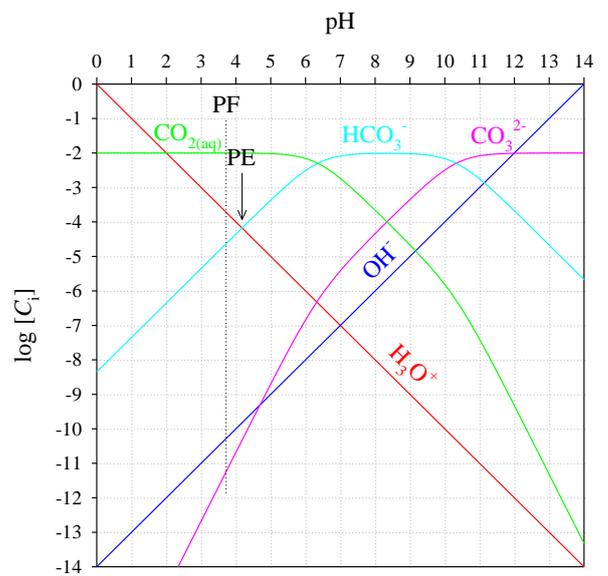
Esercizio 25



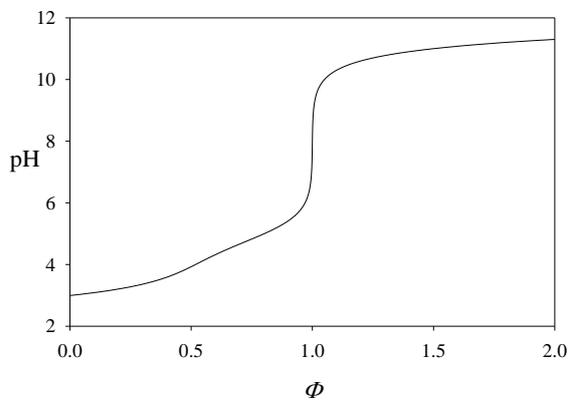
Esercizio 26



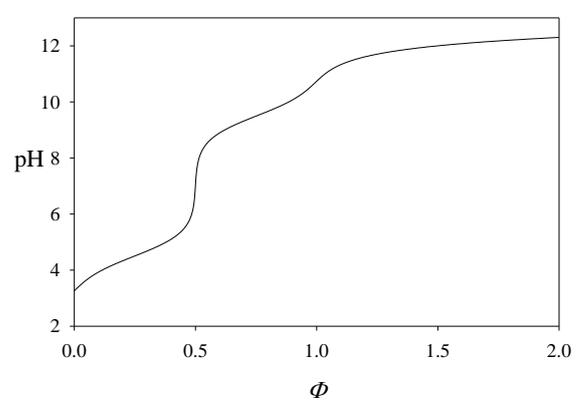
Esercizio 27



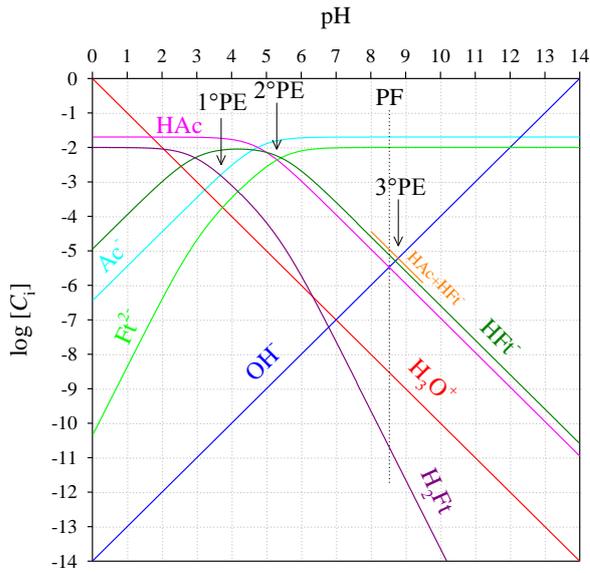
Esercizio 28



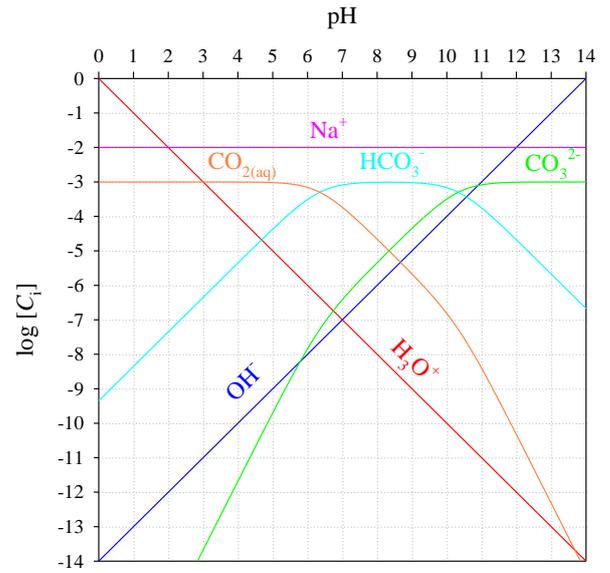
Esercizio 29



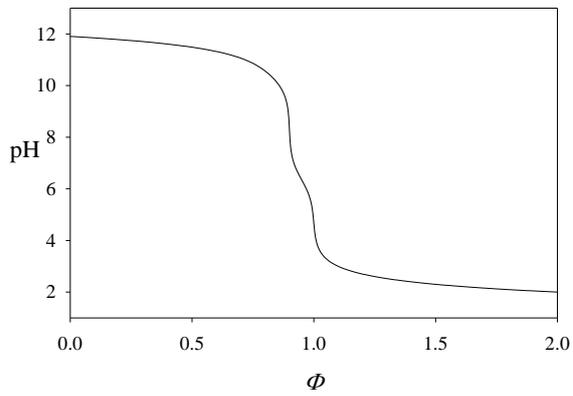
Esercizio 30



Esercizio 31d



Esercizio 31e



Esercizio 32

