

ESERCIZI – II PARTE

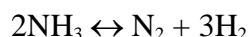
Sommario

1. EQUILIBRI CHIMICI IN FASE GASSOSA	1
2. pH	10
3. TITOLAZIONI	15
4. EQUILIBRI DI DISSOCIAZIONE IONICA	17
Dissociazione di acidi e basi.....	17
Equilibri di idrolisi.....	23
Soluzioni tampone	32
Equilibri di solubilità.....	36
5. ELETTROCHIMICA	40

1. EQUILIBRI CHIMICI IN FASE GASSOSA

Problemi risolti

A) In un contenitore del volume di 4 l a 327 °C vengono introdotti 85 g di NH₃. Si stabilisce il seguente equilibrio



Sapendo che la K_c vale 4,9·10², calcolare

- la concentrazione delle specie chimiche in equilibrio, la pressione esercitata dalla miscela gassosa all'equilibrio e la K_p;
- come variano le concentrazioni d'equilibrio e la pressione della miscela dopo aver lasciato che il sistema si espanda, a temperatura costante, da un volume di 4l a un volume di 8 l.

a) Calcoliamo la concentrazione iniziale dell'ammoniaca

$$[\text{NH}_3]_{\text{iniz}} = \frac{n}{V} = \frac{W/Pm}{V} = \frac{85/17}{4} = 1,25 \text{ mol/l}$$

se indichiamo con X la concentrazione dell'azoto all'equilibrio, dall'analisi dei coefficienti stechiometrici deduciamo che ogni 2X moli di NH₃ che reagiscono se ne formano X di N₂ e 3X di H₂.

Costruiamo una tabella in cui compaiano le concentrazioni iniziali e di equilibrio di tutte le specie chimiche in funzione di X.

	iniziale	d'equilibrio
[NH ₃]	1,25	1,25 - 2X
[N ₂]	0	X
[H ₂]	0	3X

Determiniamo ora il valore di X tramite la relazione di Guldberg-Waage

$$K_C = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

all'interno della quale sostituiamo i valori delle concentrazioni di equilibrio con quelli espressi in funzione di X che troviamo nella tabella precedente, ottenendo

$$4,9 \cdot 10^2 = \frac{X \cdot (3X)^3}{(1,25 - 2X)^2}$$

estraendo la radice quadrata di entrambi i membri si ottiene la seguente equazione di 2° grado

$$\frac{5,196X^2}{1,25 - 2X} = 22,136$$

che risolta fornisce il seguente valore X = 0,585 mol/l. Sostituendo tale valore possiamo ora calcolare le concentrazioni di equilibrio

$$NH_{3eq} = 1,25 - 2X = 1,25 - 2 \cdot 0,585 = 0,08 \text{ mol/l}$$

$$N_{2eq} = X = 0,585 \text{ mol/l}$$

$$H_{2eq} = 3X = 3 \cdot 0,585 = 1,755 \text{ mol/l}$$

Calcoliamo ora la pressione totale all'equilibrio

Per la legge di Dalton sulle miscele gassose, la pressione totale è uguale alla somma delle pressioni parziali

$$P_{tot} = P_{NH_3} + P_{N_2} + P_{H_2}$$

La pressione parziale di ciascun gas è calcolabile tramite l'equazione di stato dei gas perfetti. Ad esempio per l'ammoniaca essa è pari a

$$P_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{V} RT = M_{NH_3} RT$$

sostituendo i valori così trovati per tutti e tre i gas nella relazione di Dalton si ottiene

$$P_{tot} = (M_{NH_3} + M_{N_2} + M_{H_2}) RT = (0,08 + 0,585 + 1,755) \cdot 0,082 \cdot 600 = 119 \text{ atm}$$

Calcoliamo ora la Kp

$$Kp = Kc(RT)^{\Delta n} = 4,9 \cdot 10^2 (0,082 \cdot 600)^2 = 1,186 \cdot 10^6$$

b) Calcoliamo le nuove concentrazioni di equilibrio e la pressione dopo l'espansione.

Aumentare il volume del recipiente significa in pratica diminuire la pressione. Per il principio di Le Chatelier ci dobbiamo attendere che il sistema modifichi il suo equilibrio spostandosi verso destra dove sono presenti un numero maggiore di moli.

Ricalcoliamo la concentrazione iniziale dell'ammoniaca che passa da 1,25 mol/l a

$$[NH_3]_{iniz} = \frac{n}{V} = \frac{W/Pm}{V} = \frac{85/17}{8} = 0,625 \text{ mol/l}$$

Ricalcoliamo ora le concentrazioni di equilibrio a partire da una concentrazione iniziale di NH_3 pari a 0,625 mol/l

	iniziale	d'equilibrio
$[NH_3]$	0.625	$0,625 - 2X$
$[N_2]$	0	X
$[H_2]$	0	$3X$

Determiniamo il valore di X tramite la relazione di Guldberg-Waage

$$4,9 \cdot 10^2 = \frac{X \cdot (3X)^3}{(0,625 - 2X)^2}$$

Dopo aver estratto la radice quadrata e risolto l'equazione di 2° grado si ottiene il seguente valore

$$X = 0,302 \text{ mol/l}$$

le nuove concentrazioni di equilibrio saranno perciò

$$[NH_3]_{eq} = 0,625 - 2X = 1,25 - 2 \cdot 0,302 = 0,021 \text{ mol/l}$$

$$[N_2]_{eq} = X = 0,302 \text{ mol/l}$$

$$[H_2]_{eq} = 3X = 3 \cdot 0,302 = 0,906 \text{ mol/l}$$

La percentuale di moli che hanno reagito all'equilibrio è ora pari a

$$\frac{2X}{[NH_3]_{iniz}} \cdot 100 = \frac{0,604}{0,625} \cdot 100 = 96,6\%$$

Mentre quando il volume era di 4 l tale percentuale risultava pari a

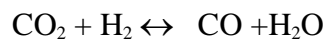
$$\frac{2X}{[NH_3]_{iniz}} \cdot 100 = \frac{1,17}{1,25} \cdot 100 = 93,6\%$$

Dunque la diminuzione della pressione ha spostato l'equilibrio verso destra (una percentuale maggiore di molecole di NH_3 hanno infatti reagito)

La pressione totale all'equilibrio è ora pari a

$$P_{tot} = (M_{NH_3} + M_{N_2} + M_{H_2})RT = (0,021 + 0,302 + 0,906) \cdot 0,082 \cdot 600 = 60,5 \text{ atm}$$

B) In un reattore di 1 litro a 2000 °K vengono introdotti 57,2 g di CO_2 e 2,6 g di H_2 , Si stabilisce il seguente equilibrio



Sapendo che a 2000 °K la $K_c = 4,40$, calcolare

- le concentrazioni di equilibrio
- come variano le concentrazioni di equilibrio se vengono introdotti 7 g di CO
- come variano le concentrazioni di equilibrio se la concentrazione iniziale di H_2 è 2 M
- quale deve essere la concentrazione iniziale di H_2 affinché il vapor d'acqua che si forma sviluppi all'equilibrio una pressione parziale di 20 atm.

Calcoliamo la concentrazione iniziale di CO_2 e di H_2

$$[CO_2]_{iniz} = \frac{n}{V} = \frac{W/Pm}{V} = \frac{57,2/44}{1} = 1,3 \text{ mol/l}$$

$$[H_2]_{iniz} = \frac{n}{V} = \frac{W/Pm}{V} = \frac{2,6/2}{1} = 1,3 \text{ mol/l}$$

Indichiamo con X la concentrazione di CO all'equilibrio e costruiamo la seguente tabella

	iniziale	d'equilibrio
$[CO_2]$	1,3	1,3 - X
$[H_2]$	1,3	1,3 - X
$[CO]$	0	X
$[H_2O]$	0	X

Determiniamo il valore di X tramite la relazione di Guldberg-Waage

$$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$$

$$4,4 = \frac{X^2}{(1,3 - X)^2}$$

Estraendo la radice quadrata di entrambi i membri e risolvendo si ottiene

$$X = 0,88 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = [\text{H}_2]_{\text{eq}} = 1,3 - X = 1,3 - 0,88 = 0,42 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = X = 0,88 \text{ mol/l}$$

b) Calcoliamo come variano le concentrazioni di equilibrio introducendo 7 g di CO. Si tratta di aumentare la concentrazione di un prodotto di reazione e per il principio di Le Chatelier ci dovremmo attendere che l'equilibrio regredisca spostandosi a sinistra.

7 g di CO corrispondono a $W/P_m = 7/28 = 0,25$ moli

La nuova tabella delle concentrazioni sarà

	iniziale	d'equilibrio
$[\text{CO}_2]$	1,3	$1,3 - X$
$[\text{H}_2]$	1,3	$1,3 - X$
$[\text{CO}]$	0,25	$X + 0,25$
$[\text{H}_2\text{O}]$	0	X

Scriviamo la relazione di equilibrio

$$4,4 = \frac{X(X + 0,25)}{(1,3 - X)^2}$$

si ottiene un'equazione di 2° grado che risolta da il seguente risultato $X = 0,843 \text{ mol/l}$

Le nuove concentrazioni di equilibrio diventano

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = 1,3 - X = 1,3 - 0,843 = 0,457 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = 1,3 - X = 1,3 - 0,843 = 0,457 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = X + 0,25 = 0,843 + 0,25 = 1,093 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = X = 0,843 \text{ mol/l}$$

Come si può notare la concentrazione dei reagenti è aumentata ($0,457 > 0,42$) rispetto al caso precedente: l'equilibrio si è spostato a sinistra.

c) calcoliamo come variano le concentrazioni di equilibrio se la concentrazione iniziale di H_2 è 2 M anziché 1,2 M. Ci si deve attendere che, aumentando la concentrazione di un reagente l'equilibrio si sposti verso destra.

La nuova tabella delle concentrazioni sarà

	iniziale	d'equilibrio
$[\text{CO}_2]$	1,3	$1,3 - X$
$[\text{H}_2]$	2	$2 - X$
$[\text{CO}]$	0	X
$[\text{H}_2\text{O}]$	0	X

Scriviamo la relazione di equilibrio

$$4,4 = \frac{X^2}{(1,3 - X)(2 - X)}$$

risolvendo l'equazione otteniamo $X = 1,042 \text{ mol/l}$

Le nuove concentrazioni di equilibrio diventano

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = 1,3 - X = 1,3 - 1,042 = 0,258 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = 2 - X = 2 - 1,042 = 0,958 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = X = 1,042 = 1,042 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = X = 1,042 \text{ mol/l}$$

Come si può notare la concentrazione dei prodotti di reazione è aumentata ($1,42 > 0,88$) rispetto al caso a): l'equilibrio si è spostato a destra.

d) Calcoliamo che concentrazioni iniziali devono avere i reagenti affinché il vapor d'acqua all'equilibrio sviluppi una pressione parziale di 20 atm.

Dalla equazione di stato dei gas calcoliamo che concentrazione deve avere il vapor d'acqua per sviluppare una pressione di 20 atm a 2000 °K

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} RT = M_{\text{H}_2\text{O}} RT$$

da cui

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = \frac{20}{0,082 \cdot 2000} = 0,122 \text{ mol/l}$$

Se la concentrazione di equilibrio del vapor d'acqua è pari a 0,122 mol/l se ne deduce che 0,122 mol/l di H_2 e altrettante di CO_2 hanno reagito e devono essere sottratte alle rispettive concentrazioni iniziali

Posto quindi pari ad Y la concentrazione iniziale di H_2 , le concentrazioni di equilibrio saranno

	iniziale	d'equilibrio
$[\text{CO}_2]$	Y	Y - 0,122
$[\text{H}_2]$	Y	Y - 0,122
$[\text{CO}]$	0	0,122
$[\text{H}_2\text{O}]$	0	0,122

la relazione di equilibrio diventa

$$4,4 = \frac{0,122^2}{(Y - 0,122)^2}$$

che risolta fornisce il seguente valore $Y = 0,18 \text{ mol/l}$

La concentrazione iniziale dell'idrogeno deve quindi essere

$$Y = [\text{H}_2]_{\text{iniz}} = 0,18 \text{ mol/l}$$

C) In un recipiente a 60 °C vengono introdotti 138 g di N_2O_4 e 23 g di NO_2 . Si stabilisce il seguente equilibrio



Sapendo che a 60 °C la $K_c = 8,75 \cdot 10^{-2}$ e che all'equilibrio la pressione totale della miscela è pari a 1,47 atm, calcolare la pressione parziale, la concentrazione delle due specie chimiche all'equilibrio e il volume del recipiente.

Calcoliamo la K_p della reazione

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 8,75 \cdot 10^{-2} (0,082 \cdot 333)^1 = 2,39$$

Calcoliamo il numero di moli introdotte

$$n_{N_2O_4} = \frac{W_{N_2O_4}}{Pm_{N_2O_4}} = \frac{138}{92} = 1,5 \text{ moli}$$

$$n_{NO_2} = \frac{W_{NO_2}}{Pm_{NO_2}} = \frac{23}{46} = 0,5 \text{ moli}$$

Posto pari ad X il numero di moli di ipozotite N_2O_4 che reagiscono, 2X saranno le moli di biossido di azoto NO_2 che si formano.

All'equilibrio saranno quindi presenti

(1,5 - X) moli di N_2O_4

(0,5 + 2X) moli di NO_2

per un totale di (1,5 - X) + (0,5 + 2X) = (2 + X) moli

Le frazioni molari di ciascun gas e le rispettive pressioni parziali in funzione di X saranno perciò

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_{tot}} = \frac{1,5 - X}{2 + X} \quad P_{N_2O_4} = \chi_{N_2O_4} \cdot P_{tot} = \frac{1,5 - X}{2 + X} \cdot 1,47$$

$$\chi_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_{tot}} = \frac{0,5 + X}{2 + X} \quad P_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot P_{tot} = \frac{0,5 + X}{2 + X} \cdot 1,47$$

Utilizziamo le pressioni parziali nella relazione di equilibrio espressa come K_p

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})}$$

$$2,39 = \frac{\left(\frac{0,5 + 2X}{2 + X} \cdot 1,47\right)^2}{\frac{1,5 - X}{2 + X} \cdot 1,47}$$

Otteniamo un'equazione di 2° grado che, risolta, fornisce il seguente risultato: X = 0,69 moli

Sostituendo opportunamente il valore trovato possiamo determinare le frazioni molari e le pressioni parziali dei due gas all'equilibrio, che assumono i seguenti valori

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{1,5 - X}{2 + X} = 0,301 \quad P_{N_2O_4} = \chi_{N_2O_4} \cdot P_{tot} = 0,301 \cdot 1,47 = 0,442$$

$$\chi_{NO_2} = \frac{0,5 + X}{2 + X} = 0,699$$

$$P_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot P_{tot} = 0,699 \cdot 1,47 = 1,028$$

Poichè le pressioni parziali all'equilibrio sono direttamente proporzionali alle rispettive concentrazioni di equilibrio, possiamo facilmente calcolare queste ultime con l'equazione di stato dei gas perfetti

$$P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{V} RT = M_{NO_2} RT$$

da cui

$$M_{NO_2} = \frac{P_{NO_2}}{RT} = \frac{1,028}{0,082 \cdot 333} = 3,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

e

$$M_{N_2O_4} = \frac{P_{N_2O_4}}{RT} = \frac{0,442}{0,082 \cdot 333} = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Calcoliamo ora il volume del recipiente

Poichè all'equilibrio si formano complessivamente $2 + X = 2 + 0,69 = 2,69$ moli e la pressione totale è di 1,47 atmosfere, il volume sarà uguale a

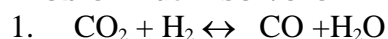
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2,69 \cdot 0,082 \cdot 333}{1,47} = 50 \text{ litri}$$

Si noti che avendo calcolato il volume le concentrazioni di equilibrio potevano essere determinate anche:

$$[N_2O_4]_{eq} = \frac{n_{N_2O_4eq}}{V} = \frac{1,5 - X}{50} = \frac{1,5 - 0,69}{50} = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[NO_2]_{eq} = \frac{n_{NO_2eq}}{V} = \frac{0,5 + 2X}{50} = \frac{0,5 + 1,38}{50} = 3,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Problemi da risolvere



A 1120°C le concentrazioni di equilibrio delle diverse specie chimiche sono le seguenti:

$$[CO_2] = [H_2] = [CO] = 0,01M \quad [H_2O] = 0,02M$$

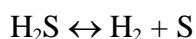
Calcolare la Kc



Sapendo che la costante di equilibrio a 200°C è $K_c = 0,457 \text{ mol/l}$, calcolare quanti grammi di Pentacloruro rimangono indecomposti all'equilibrio(g) in un recipiente di 30 l. La Concentrazione iniziale del Pentacloruro è 0,3 M

Calcolare inoltre la pressione sviluppata dalla miscela dei 3 gas una volta raggiunto l'equilibrio.

3. L'acido solfidrico a 1065°C si decompone secondo la reazione



Sapendo che la $K_c = 1,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, calcolare quanti grammi di zolfo si formano all'equilibrio in un recipiente di 5 l in cui la concentrazione iniziale di acido solfidrico era 0,7M

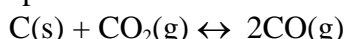
4. A 60°C la reazione $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ presenta $K_c = 8,75 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Se poniamo 50 g di N_2O_4 gassoso in un recipiente di 1 l, quale sarà la pressione sviluppata dai due gas all'equilibrio?

5. In un recipiente del volume di 1 l avviene la seguente reazione:



sapendo che a 212°C la K_p vale 0,338 atm, calcolare quante moli di SbCl_5 non si decompongono e sono presenti all'equilibrio se nel recipiente vengono inizialmente introdotte $2,75 \cdot 10^{-2}$ moli di SbCl_5 .

6. In un reattore portato alla temperatura di 1023°K avviene la reazione



per la quale la costante di equilibrio K_p vale 3,1 atm. Calcolare la composizione percentuale della fase gassosa all'equilibrio se la pressione totale è di 5 atm e la K_c alla temperatura data.

7. In un recipiente di 2 l alla temperatura di 703°K avviene la seguente reazione

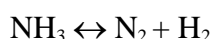


Calcolare la quantità in grammi di CO e H_2O presenti all'equilibrio se inizialmente sono presenti 88 g di CO_2 e 4 g di H_2 .

8. In un recipiente ermeticamente chiuso del volume di 10 l sono stati introdotti SO_2 e O_2 gassosi. Calcolare la costante K_c sapendo che all'equilibrio sono presenti 7 moli di SO_3 , 3 moli di SO_2 e 912,5 moli di O_2 .

9. Nella reazione $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$, a 1227°C, la costante di equilibrio vale $K_p = 4 \cdot 10^{-12}$ atm. Calcolare la K_c .

10. In un recipiente di 5 l a 400°C viene introdotta 1 mole di $\text{NH}_3(\text{g})$. Si produce la seguente reazione



Dopo aver bilanciato, calcolare K_c e K_p sapendo che all'equilibrio $\text{N}_2 = 8,6 \cdot 10^{-2}$ M.

11. In un recipiente di 5 l viene introdotta 1 mole di N_2 e 1 mole di O_2 . Se si riscalda la miscela fino a 2000°C, quante moli di NO si formeranno sapendo che a quella temperatura $K_c = 0,1$.

12. Data la reazione $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$, calcolare la K_c a 300°C, sapendo che in un recipiente di 5 l la miscela dei tre gas all'equilibrio è formata da 1 mole di NH_3 , 0,1 moli di N_2 e 3 moli di H_2 .

13. In un recipiente di 10 l vengono introdotte 10 moli di N_2 e 10 moli di NO. Calcolare la concentrazione delle specie chimiche all'equilibrio per la reazione $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ ($K_c = 3,46 \cdot 10^{-3}$).

14. Il biossido di azoto è un gas in equilibrio con la sua forma dimera, l'ipozotite, secondo il seguente equilibrio



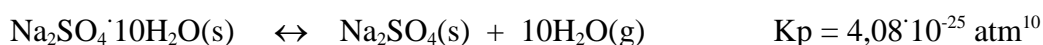
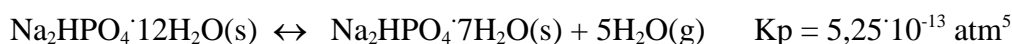
Calcolare la K_c di tale reazione, sapendo che dopo aver inizialmente introdotto 92 g di biossido in un recipiente di 1 litro si trovano all'equilibrio 0,5 moli di N_2O_4 .

15. Data la seguente reazione: $2NOBr(g) \leftrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$

Calcolare la K_p sapendo che a $25^\circ C$ e ad una pressione di 0,25 atm (pressione totale della miscela di gas all'equilibrio) il bromuro di nitrosile (NOBr) è dissociato al 34%.

16. Data la seguente reazione $CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ la cui costante di equilibrio a $986^\circ C$ vale 0,63; calcolare la concentrazione di equilibrio dell'idrogeno e la pressione parziale di ciascun gas, se una miscela inizialmente composta di 1 mole di vapor d'acqua e da 3 moli di CO, raggiunge il suo equilibrio ad una pressione totale di 2 atmosfere. Calcolare inoltre il volume del recipiente e la molarità del vapor d'acqua all'equilibrio.

17. Le costanti di equilibrio K_p delle seguenti reazioni vengono date a $0^\circ C$



Sapendo che la tensione di vapore dell'acqua a $0^\circ C$ è di 4,58 mm, calcolare:

a) la tensione di vapore dell'acqua in equilibrio a $0^\circ C$ con i tre sali;

b) quale dei tre sali reagenti è il disidratante più efficace;

c) per quali valori di umidità relativa dell'aria $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ diventa efflorescente a $0^\circ C$.

18. A $27^\circ C$ e 1 atm il 20% delle molecole di ipoazotite si trasformano in biossido di azoto secondo la reazione $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ Determinare la K_p e la K_c .

RISOLUZIONI

1. $K_c = 2$

2. 584 gr 19,65 atm

3. 1,36 g

4. 17,6 atm

5. $1,59 \cdot 10^{-2}$ moli

6. 46,4% CO_2 e 53,6% CO $K_c = 3,69 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

7. 18,66 g 12 g

8. $5,97 \cdot 10^{-2} (\text{mol/l})^{-1}$

9. $3,25 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}$

10. $K_c = 1,88 (\text{mol/l})^2$ $K_p = 5,8 \cdot 10^3 \text{ atm}^2$

11. 0,27 moli

12. $9,26 (\text{mol/l})^{-2}$

13. $N_2 = 1,475 \text{ M}$ $O_2 = 0,475 \text{ M}$ $NO = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

14. $0,5 (\text{mol/l})^{-1}$.

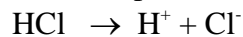
15. $9,64 \cdot 10^{-3}$ atm
 16. 0,68 moli di H_2 $P_{CO} = 1,16$ atm $P_{H_2O} = 0,16$ atm $P_{CO_2} = P_{H_2} = 0,34$ atm $V = 206,5$ l
 $H_2O_{eq} = 1,55 \cdot 10^{-3}$ M
 17. a) 1,23 mm; 2,66 mm; 2,77 mm
 b) $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ poichè possiede la pressione di vapor d'acqua d'equilibrio (1,23 mm) più bassa
 c) inferiori a 60,5% (= 2,77/4,58)
 18. $K_p = 0,17$ atm $K_c = 6,91 \cdot 10^{-3}$.

2. pH

Problemi risolti

A) Calcolare il pH di una soluzione $1 \cdot 10^{-3}$ M e $1 \cdot 10^{-7}$ M di HCl.

L'acido cloridrico è un acido forte completamente dissociato secondo l'equilibrio



Poichè tutte le molecole di HCl si trasformano in altrettante ioni H^+ , all'equilibrio la concentrazione degli ioni H^+ è pari alla concentrazione iniziale dell'acido. il pH sarà perciò pari a

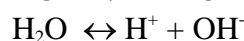
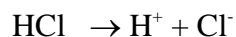
$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}[HCl]_{iniz} = -\log_{10}[10^{-3}] = 3$$

Calcoliamo ora il pH di una soluzione $1 \cdot 10^{-7}$ M di HCl.

Applicando il metodo precedente otterremo un $pH = 7$, il che è assurdo in quanto la soluzione contiene un acido forte, anche se molto diluito, e non può quindi presentare pH neutro.

In effetti quando la concentrazione di un acido o di una base forte scende sotto le 10^{-6} mol/l non è più possibile trascurare gli ioni H^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua, che, per l'acqua pura sappiamo essere 10^{-7} mol/l.

E' quindi necessario in questo caso prendere in considerazione contemporaneamente i due equilibri e sommare gli ioni H^+ provenienti dall'acido e quelli provenienti dall'acqua



Naturalmente non è possibile semplicemente sommare i 10^{-7} ioni H^+ provenienti dall'acido con i 10^{-7} ioni H^+ provenienti dall'acqua pura, infatti mentre l'acido forte rimane completamente dissociato, l'acqua, in presenza dei 10^{-7} ioni H^+ provenienti dall'acido, sposta il suo equilibrio verso sinistra, in risposta all'aumentata concentrazione di uno dei suoi prodotti di reazione (H^+). L'apporto di ioni H^+ dell'acqua sarà dunque minore di 10^{-7} mol/l.

Se indichiamo con X gli ioni OH^- provenienti dalla dissociazione dell'acqua, gli ioni H^+ complessivamente in soluzione saranno dati da X ioni provenienti dall'acqua più 10^{-7} ioni provenienti dall'acido. Poichè tali concentrazioni devono soddisfare al prodotto ionico dell'acqua potremo scrivere

$$K_w = 10^{-14} = [H^+][OH^-] = (X + 10^{-7})X$$

risolvendo l'equazione di 2° grado si ottiene

$$X = OH^- = 6,18 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$H^+ = X + 10^{-7} = 1,62 \cdot 10^{-7}$$

ed il pH risulta perciò pari a

$$pH = -\log_{10} [H^+] = -\log_{10} [1,62 \cdot 10^{-7}] = 6,79$$

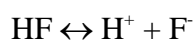
Lo stesso risultato poteva essere ottenuto impostando un sistema di due equazioni con incognite OH^- e H^+ .

$$\begin{cases} [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \\ [H^+] = [OH^-] + [Cl^-] \end{cases}$$

dove la prima equazione è la condizione di equilibrio per la reazione di dissociazione dell'acqua (prodotto ionico) e la seconda è la cosiddetta condizione di elettroneutralità, per cui la soluzione deve essere complessivamente neutra e la somma delle cariche positive deve sempre essere pari alla somma delle cariche negative. Si osservi che Cl^- non è un'incognita, ma vale in questo caso 10^{-7} mol/l derivando dalla completa dissociazione dell'acido.

B) Calcolare il pH e il grado di dissociazione di una soluzione 1 M e 10^{-5} M di acido fluoridrico, sapendo che la sua costante di dissociazione è $K_a = 3,53 \cdot 10^{-4}$.

In questo caso l'acido non è completamente dissociato ed è quindi necessario calcolare la concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ sulla base del valore della costante di dissociazione. La reazione di dissociazione è la seguente



Se indichiamo con X le moli/l di HCl che si dissociano all'equilibrio, possiamo costruire la seguente tabella delle concentrazioni

	iniziale	d'equilibrio
[HF]	1	1 - X
[H ⁺]	0	X
[F ⁻]	0	X

esprimiamo ora i valori di equilibrio in funzione di K_a

$$K_a = 3,53 \cdot 10^{-4} = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = \frac{X^2}{1 - X}$$

risolvendo l'equazione di 2° grado si ottiene

$$X = H^+ = 1,86 \cdot 10^{-2}$$

ed il pH vale quindi

$$pH = -\log_{10} [H^+] = -\log_{10} [1,86 \cdot 10^{-2}] = 1,73$$

Calcoliamo ora il grado di dissociazione

$$\alpha = \frac{n_{dissociate}}{n_{iniziali}} = \frac{1,86 \cdot 10^{-2}}{1} = 0,0186 = 1,86\%$$

Come si può notare in questo caso la concentrazione degli ioni H^+ è molto piccola se confrontata con la concentrazione iniziale dell'acido. Ciò avviene in generale quando la concentrazione iniziale dell'acido è sufficientemente elevata ($> 10^{-2}$ mol/l) e la K_a sufficientemente piccola ($< 10^{-5}$). In questi casi è possibile semplificare il calcolo, trascurando la X a denominatore nella relazione di equilibrio.

Ponendo cioè per un acido generico HA

$$[HA]_{iniz} - X \cong [HA]_{iniz}$$

La relazione di equilibrio diventa perciò

$$K_a = \frac{X^2}{[HA]_{iniz}}$$

e la concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ può essere più velocemente calcolata con la seguente relazione semplificata

$$[H^+]_{eq} = X = \sqrt{[HA]_{iniz} \cdot K_a}$$

Applicando tale relazione al problema appena risolto avremmo ottenuto $X = H^+ = 1,88 \cdot 10^{-2}$ mol/l, che differisce di solo 2 unità nell'ultima cifra significativa rispetto al risultato esatto.

Calcoliamo ora il pH ed il grado di dissociazione di una soluzione $1 \cdot 10^{-5}$ M di HF

La relazione di equilibrio diventa

$$K_a = 3,53 \cdot 10^{-4} = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = \frac{X^2}{1 \cdot 10^{-5} - X}$$

Risolvendo l'equazione di 2° grado otteniamo $X = H^+ = 9,73 \cdot 10^{-6}$ ed il pH vale quindi

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}[9,73 \cdot 10^{-6}] = 5,01$$

Il grado di dissociazione diventa in questo caso

$$\alpha = \frac{n_{dissociate}}{n_{iniziali}} = \frac{9,73 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-5}} = 0,973 = 97,3\%$$

Si noti come la diluizione della soluzione (diminuzione della concentrazione) abbia aumentato enormemente la percentuale di molecole dissociate. Per questo motivo non è possibile risolvere i problemi riguardanti le soluzioni troppo diluite con il metodo semplificato. In questo caso infatti X non è trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale dell'acido.

Il metodo semplificato applicato a questo caso darebbe un valore di $X = 5,94 \cdot 10^{-5}$, chiaramente inaccettabile.

C) Una soluzione $6,8 \cdot 10^{-4}$ M di ammoniaca è dissociata al 15%. Calcolare la K_b ed il pH.

L'equilibrio che si produce nelle soluzioni acquose di ammoniaca è il seguente



Se $\alpha = 0,15$, significa che all'equilibrio il 15% delle molecole iniziali di ammoniaca si sono trasformate in altrettanti ioni ammonio NH_4^+ e in un pari numero di ioni OH^- .

Possiamo riassumere le concentrazioni di equilibrio in funzione del grado di dissociazione , mediante la seguente tabella

	iniziale	d'equilibrio
$[NH_3]$	C_{iniz}	$C_{iniz} - \alpha C_{iniz}$
$[NH_4^+]$	0	αC_{iniz}
$[OH^-]$	0	αC_{iniz}

La relazione di equilibrio può quindi essere scritta

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(C_{iniz} \cdot \alpha)^2}{(C_{iniz} - C_{iniz} \cdot \alpha)} = \frac{C_{iniz} \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} = \frac{6,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,15^2}{(1 - 0,15)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

La concentrazione di equilibrio degli ioni OH^- è

$$[OH^-] = \alpha C_{iniz} = 0,15 \cdot 6,8 \cdot 10^{-4} = 1,02 \cdot 10^{-4}$$

La concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ ed il pH saranno perciò

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,02 \cdot 10^{-4}} = 9,8 \cdot 10^{-11} \quad pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}[9,8 \cdot 10^{-11}] = 10$$

Problemi da risolvere

1. Calcolare il pH di una soluzione:

- $3 \cdot 10^{-3} M$ di acido cloridrico
- 0,25 M di acido perclorico
- $1,5 \cdot 10^{-2} M$ di idrossido di sodio
- $10^{-4} M$ di acido periodico
- $2 \cdot 10^{-1} M$ di acido nitrico
- $10^{-3} M$ di idrossido di potassio
- $6 \cdot 10^{-2} M$ di acido metaarsenioso ($K_a = 6 \cdot 10^{-10}$)
- $1,2 \cdot 10^{-3} M$ di acido ipocloroso ($K_a = 3 \cdot 10^{-8}$)
- $2 \cdot 10^{-1} M$ di acido fluoridrico ($K_a = 3,5 \cdot 10^{-4}$)
- $10^{-2} M$ di idrossido di ammonio ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)
- $10^{-8} M$ di acido nitrico
- $5 \cdot 10^{-9} M$ di idrossido di sodio

2. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 30 ml di HCl 1,25 M e 40 ml di HCl 1,75 M.

3. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 50 ml di KOH 0,5 M e 50 ml di KOH $5 \cdot 10^{-2} M$.

4. Quanti ml di una soluzione $2 \cdot 10^{-1} M$ di $HClO_4$ occorrono per preparare 0,5 l di una soluzione a $pH = 1,65$.

5. Quanti grammi di KOH sono contenuti in 200 ml di una soluzione di idrossido di potassio a $pH = 10$.

6. Una soluzione è stata preparata aggiungendo 20 ml di HCl 0,1 M a 300 ml di acqua. Calcolare quanti grammi di HCl sono presenti nella soluzione ed il pH della soluzione.
7. Calcolare il pH di una soluzione di acido ipocloroso ($K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$), preparata aggiungendo $1,5 \cdot 10^{-2}$ g di acido a 150 ml di acqua.
8. La costante di dissociazione dell'acido formico HCOOH, il più semplice acido organico, è pari a $1,8 \cdot 10^{-4}$. Qual'è il grado di dissociazione di una soluzione 10^{-3} M.
9. Calcolare la K_a di una soluzione $7,2 \cdot 10^{-2}$ M di acido benzoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) a pH 2,68.
10. Che concentrazione di acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) è necessaria per ottenere una soluzione a pH 3,45?
11. Determinare il pH e la K_b di una soluzione 10^{-2} M di NH_3 dissociata al 4,2%
12. Una soluzione di acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) è dissociata all'1%. Determinare la molarità ed il pH della soluzione.
13. Calcolare il pH e la SO_4^{2-} per una soluzione $6 \cdot 10^{-3}$ M di acido solforico, sapendo che la prima dissociazione è totale mentre la costante di seconda dissociazione vale $1,02 \cdot 10^{-2}$.
14. Dopo aver fatto passare dell'acido cloridrico gassoso attraverso dell'acqua si ottiene una soluzione di densità $1,12 \text{ g/cm}^3$, contenente il 30,5% di HCl (p/p). Calcolare il pH della soluzione.
15. Calcolare il valore della K_a di una soluzione 0,1 M di acido formico dissociato al 4,2% .

RISOLUZIONI

1.

a) 2,52	b) 0,6	c) 12,2	d) 4
e) 0,7	f) 11	g) 5,2	h) 5,2
i) 2,07	l) 10,63	m) 6,98	n) 7,01
2. -0,186
3. 13,44
4. 56 ml
5. $1,122 \cdot 10^{-3}$ g
6. 0,073 g; pH 2,2
7. 5,1
8. = 34,4%
9. $6,25 \cdot 10^{-5}$
10. $7,35 \cdot 10^{-3}$ mol/l
11. pH = 10,6 $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$
12. 2,75
13. $\text{SO}_4^{2-} = 3,16 \cdot 10^{-3}$ mol/l pH = 2,04
14. 9,4 M
15. $K_a = 1,84 \cdot 10^{-4}$

3. TITOLAZIONI

Problemi risolti

A) Calcolare la molarità di una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 25,5 ml della quale sono completamente neutralizzati da 1,5 g di una soluzione al 38% (p/p) di HCl, avente densità 1,19 g/ml.

Calcoliamo la normalità della soluzione acida

In 100 g di soluzione vi sono 38 g di HCl che corrispondono a

$$n_{equiv} = \frac{W}{P_{equiv}} = \frac{W}{Pm/n_{H^+}} = \frac{38}{36,5/1} = 1,04 \text{ equivalenti}$$

$$N_B = \frac{n_{equiv}}{V_{soluz}} = \frac{n_{equiv}}{W_{soluz}/d} = \frac{1,04}{0,100/1,19} = 1,24 \text{ eq/l}$$

La condizione di equivalenza è $N_A V_A = N_B V_B$ da cui

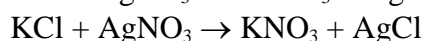
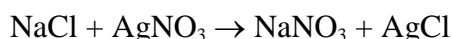
$$N_B = \frac{N_A V_A}{V_B} = \frac{N_A \cdot W_A/d}{V_B} = \frac{1,24 \cdot 0,015/1,19}{0,0255} = 0,613 \text{ eq/l}$$

Calcoliamo ora la molarità della soluzione basica

$$M_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{N_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{0,613}{2} = 3,06 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$$

B) Per titolare 0,4 g di una miscela di NaCl e KCl vengono consumati 57,5 ml di una soluzione 0,1 N di AgNO_3 . Calcolare la percentuale dei due cloruri nella miscela.

Le reazioni che avvengono sono le seguenti



Indichiamo ora con X_1 i grammi di NaCl e con X_2 i grammi di KCl, per cui

$$X_1 + X_2 = 0,4$$

Calcoliamo ora quanti grammi di AgNO_3 sono contenuti in 57,5 ml di soluzione 0,1 N. Sapendo che la normalità è uguale a

$$N = \frac{n_{equiv}}{V} = \frac{W/P_{equiv}}{V} = \frac{W}{P_{equiv} \cdot V} = \frac{W}{\frac{Pm}{n_+} \cdot V} = \frac{W \cdot n_+}{Pm \cdot V}$$

dove n_+ è il numero di cariche positive che si liberano dalla dissociazione del sale il peso in grammi W sarà pari a

$$W = \frac{N \cdot V \cdot Pm}{n_+} = \frac{0,1 \cdot 0,0575 \cdot 170}{1} = 0,9775 \text{ g}$$

Indichiamo ora con Y_1 la quantità in grammi di AgNO_3 che reagisce con X_1 grammi di NaCl e indichiamo con Y_2 la quantità in grammi di AgNO_3 che reagisce con X_2 grammi di KCl , tale che

$$Y_1 + Y_2 = 0,9775$$

Potremo infine scrivere le seguenti proporzioni

$$Pm_{\text{NaCl}} : Pm_{\text{AgNO}_3} = X_1 : Y_1$$

$$Pm_{\text{KCl}} : Pm_{\text{AgNO}_3} = X_2 : Y_2$$

esplicitando Y_1 ed Y_2 e sommando membro a membro, otteniamo un'equazione nelle due variabili X_1 e X_2

$$Y_1 = \frac{Pm_{\text{AgNO}_3} \cdot X_1}{Pm_{\text{NaCl}}} = \frac{170 \cdot X_1}{58,45} \qquad Y_2 = \frac{Pm_{\text{AgNO}_3} \cdot X_2}{Pm_{\text{KCl}}} = \frac{170 \cdot X_2}{74,56}$$

$$Y_1 + Y_2 = \frac{170 \cdot X_1}{58,45} + \frac{170 \cdot X_2}{74,56} = 0,9775$$

Quest'ultima relazione, assieme alla relazione

$$X_1 + X_2 = 0,4$$

Forma un sistema di due equazioni nelle incognite X_1 e X_2 che, risolto, ci fornisce i seguenti risultati

$$X_1 = 0,104 \text{ g} \qquad X_2 = 0,296 \text{ g}$$

Le percentuali dei due sali sono perciò

$$\frac{0,104}{0,4} \cdot 100 = 26,1\% \text{ di NaCl} \qquad \text{e} \qquad \frac{0,296}{0,4} \cdot 100 = 73,9\% \text{ di KCl}$$

Problemi da risolvere

1. Determinare la normalità di una soluzione di acido ortofosforico, 40 ml della quale neutralizzano 120 ml di una soluzione 0,531 N di NaOH .
2. Calcolare che volume di una soluzione 5 N di acido solforico è necessario utilizzare per neutralizzare una soluzione che contiene 2,5 g di NaOH . Determinare inoltre quanti grammi di H_2SO_4 sono necessari.
3. 50 ml di una soluzione di carbonato di sodio sono equivalenti a 56,3 ml di soluzione 0,102 N di acido cloridrico. Calcolare quanti grammi di CaCO_3 potrebbero precipitare se fosse aggiunto un eccesso di CaCl_2 a 100 ml di soluzione di Na_2CO_3 .
4. 10 ml di una soluzione di solfato ammonico vengono trattati con un eccesso di NaOH . L'ammoniaca gassosa che si sviluppa reagisce con 50 ml di HCl 0,1 N. Per neutralizzare l'acido

rimasto sono necessari 21,5 ml di NaOH 0,098 N. Calcolare la molarità della soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e la sua concentrazione in g/l.

5. Il contenuto in ioduro di una soluzione viene determinato mediante titolazione con solfato cerico $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. In presenza di HCl lo ione I viene ossidato dal Ce^{4+} e si forma ICl (cloruro di iodio). Calcolare la molarità e la concentrazione in g/l di una soluzione di ioduro, 250 ml della quale reagiscono con 20 ml di soluzione 0,05 N di Ce^{4+} .

6. Per titolare 100 g di una miscela di carbonato di calcio e carbonato di potassio vengono usati 312 ml di una soluzione 5 N di acido solforico. Calcolare le percentuali dei due carbonati nella miscela ed il volume di anidride carbonica che si sviluppa in condizioni normali.

7. 0,246 g di Na_2CO_3 impuro reagiscono completamente con 36,8 ml di H_2SO_4 . Sapendo che 10 ml di questa soluzione acida reagiscono completamente con 12 ml di NaOH 0,1 N, calcolare la percentuale di Na_2CO_3 presente nel campione.

8. A 15 ml di una soluzione di acido solforico viene aggiunto BaCl_2 fino a completa precipitazione di BaSO_4 . Calcolare la normalità della soluzione acida sapendo che sono precipitati 0,42 g di BaSO_4 .

9. Calcolare quanti grammi di idrossido di potassio sono necessari per reagire completamente con 250 ml di soluzione 3 N di acido solforico.

10. Una soluzione acquosa contiene 2,3 g di una miscela di NaOH e di KOH che viene neutralizzata da 96,6 ml di acido solforico 0,5 N. Calcolare la quantità dei due idrossidi presenti in soluzione.

RISOLUZIONI

1. 1,59 N
 2. 12,5 ml
 3. 0,574 g
 4. 0,145 M
 5. $2 \cdot 10^{-3}$ M
 6. 20% di CaCO_3 e 80% di K_2CO_3
 7. 95,14 %
 8. 0,24 N
 9. 42 g
 10. 1 g di NaOH
- 3,06 g 17,45 l di CO_2 19,1 g/l
- 0,245 g/l
- 1,3 g di KOH

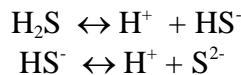
4. EQUILIBRI DI DISSOCIAZIONE IONICA

Dissociazione di acidi e basi

Problemi risolti

A) Calcolare la concentrazione delle specie chimiche all'equilibrio, in una soluzione $3 \cdot 10^{-2}$ M di H_2S , sapendo che la costante di prima dissociazione vale $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ e la costante di seconda dissociazione vale $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$.

Negli acidi poliprotici devono essere considerati i diversi equilibri di dissociazione. Nel caso particolare gli equilibri sono i seguenti



In teoria i due equilibri andrebbero considerati contemporaneamente in quanto gli ioni H^+ prodotti da ciascuna dissociazione rappresentano un prodotto di reazione per l'altra e ciascun equilibrio tende perciò a regredire spostandosi verso sinistra.

Chiamando X la concentrazione di ioni H^+ prodotta dal primo equilibrio e Y la concentrazione di ioni H^+ prodotta dal secondo equilibrio, sarebbe necessario risolvere il seguente sistema di equazioni, che garantisce che entrambe le condizioni di equilibrio siano contemporaneamente soddisfatte.

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{(X+Y) \cdot (X-Y)}{3 \cdot 10^{-2} - X} \\ K_2 &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{(X+Y) \cdot Y}{X-Y} \end{aligned}$$

La risoluzione risulta però lunga e laboriosa, generando tra l'altro un'equazione di 4° grado.

Nella maggior parte dei casi è possibile ricorrere ad un metodo di soluzione semplificato. In particolare, quando K_1 risulta maggiore di K_2 di almeno 3-4 ordini di grandezza è possibile considerare il primo equilibrio di dissociazione prevalente e procedere alla soluzione separata dei due equilibri.

Prendiamo dunque in considerazione il primo equilibrio come se non fosse presente il secondo

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{X^2}{3 \cdot 10^{-2} - X} = 1 \cdot 10^{-7}$$

La soluzione dell'equazione di 2° grado ci fornisce il seguente valore $X = [\text{H}^+]_{\text{I}} = [\text{HS}^-] = 5,47 \cdot 10^{-5}$.

Dove $[\text{H}^+]_{\text{I}}$ rappresenta la concentrazione di ioni H^+ prodotti dalla prima dissociazione.

Utilizziamo ora la concentrazione di HS^- trovata, come concentrazione iniziale per la seconda dissociazione e teniamo conto in questo caso che gli ioni H^+ provenienti dalla prima dissociazione spostano l'equilibrio verso sinistra

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{(5,47 \cdot 10^{-5} + Y)Y}{5,47 \cdot 10^{-5} - Y} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Essendo la K_a estremamente piccola Y avrà un valore che potrà essere tranquillamente trascurato sia nella somma a numeratore che nella differenza a denominatore. Otteniamo in tal modo il seguente risultato $Y = [\text{H}^+]_{\text{II}} = [\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-14}$.

Come si può notare la concentrazione di ioni H^+ provenienti dalla seconda dissociazione è talmente bassa che, anche se sommata alla concentrazione degli ioni H^+ proveniente dalla prima dissociazione non ne modifica il valore

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{I}} + [\text{H}^+]_{\text{II}} = X + Y = 5,47 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-14} = 5,47 \cdot 10^{-5}$$

Possiamo inoltre verificare che gli ioni H^+ provenienti dalla seconda dissociazione sono in concentrazione talmente esigua da giustificare la trattazione separata del primo equilibrio. La loro

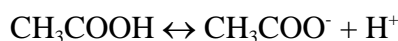
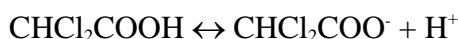
presenza in soluzione sposta infatti l'equilibrio di prima dissociazione verso sinistra di una quantità assolutamente trascurabile.

B) Calcolare il pH e le concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio in una soluzione $1,5 \cdot 10^{-2}$ M in acido acetico ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$) e $1,8 \cdot 10^{-2}$ M in acido dicloroacetico ($K_a = 3,32 \cdot 10^{-2}$).

I problemi relativi a miscele di due acidi deboli sono analoghi a quelli relativi a soluzioni di acidi poliprotici (vedi problema precedente). In linea teorica infatti i due equilibri di dissociazione si influenzano reciprocamente, per cui gli ioni H^+ prodotti da ciascun acido spostano verso sinistra l'equilibrio di dissociazione dell'altro.

In pratica ciò comporta degli effetti evidenti solo se i due acidi hanno più o meno la stessa forza. Se invece le due costanti di dissociazione differiscono per almeno 3-4 ordini di grandezza, è possibile considerare l'equilibrio dell'acido più forte come prevalente (in modo analogo si è considerato prevalente il primo equilibrio di dissociazione di un acido debole biprotico) e non influenzato dalla presenza dell'acido più debole.

In questo caso i due equilibri presenti in soluzione sono i seguenti



Se poniamo

X = concentrazione di acido dicloroacetico che si dissocia = $[H^+]$ prodotta dall'acido dicloroacetico

M_{DCAc} = concentrazione iniziale dell'acido dicloroacetico

K_{DCAc} = costante di dissociazione dell'acido dicloroacetico

Y = concentrazione di acido acetico che si dissocia = $[H^+]$ prodotta dall'acido acetico

M_{Ac} = concentrazione iniziale dell'acido acetico

K_{Ac} = costante di dissociazione dell'acido acetico

la soluzione esatta del problema richiederebbe la soluzione del seguente sistema di equazioni in cui devono essere simultaneamente soddisfatte le due condizioni di equilibrio

$$\begin{cases} K_{DCAc} = \frac{[H^+] \cdot [CHCl_2COO^-]}{[CHCl_2COOH]} = \frac{(X+Y) \cdot X}{M_{DCAc} - X} \\ K_{Ac} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(X+Y) \cdot Y}{M_{Ac} - Y} \end{cases}$$

e porterebbe a dover risolvere un'equazione di grado superiore al secondo.

Possiamo invece risolvere il problema in modo semplificato poichè l'acido dicloroacetico (pur essendo un acido debole) è sensibilmente più forte dell'acido acetico. Possiamo quindi assumere il suo equilibrio come preponderante.

$$K_{DCAc} = \frac{[H^+] \cdot [CHCl_2COO^-]}{[CHCl_2COOH]} = \frac{X^2}{M_{DCAc} - X} = \frac{X^2}{1,8 \cdot 10^{-2} - X} = 3,32 \cdot 10^{-2}$$

la soluzione dell'equazione di 2° grado ci fornisce il seguente risultato

$$X = [H^+]_{DCAc} = [CHCl_2COO^-] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{CHCl}_2\text{COOH}] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} - X = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Utilizziamo ora la H^+ trovata introducendola nell'equilibrio di dissociazione dell'acido acetico

$$K_{Ac} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(X+Y) \cdot Y}{M_{Ac} - Y} = \frac{(1,3 \cdot 10^{-2} + Y) \cdot Y}{1,5 \cdot 10^{-2} - Y} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Tenendo presente che la K_{Ac} è sufficientemente piccola, il valore di Y sarà così basso da poter essere trascurato nella somma a numeratore e nella differenza a denominatore, ottenendo

$$Y = [\text{H}^+]_{Ac} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,5 \cdot 10^{-2} - Y \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

La concentrazione totale degli ioni H^+ sarà data da

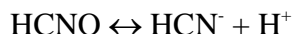
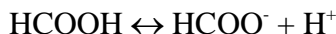
$$[\text{H}^+]_{tot} = [\text{H}^+]_{\text{DCAc}} + [\text{H}^+]_{Ac} = 2,03 \cdot 10^{-5} + 1,3 \cdot 10^{-2} \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

In altre parole la H^+ dipende esclusivamente dall'equilibrio di dissociazione dell'acido più forte. Infine il pH sarà uguale a

$$pH = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} [1,3 \cdot 10^{-2}] = 1,89$$

C) Calcolare la concentrazione delle specie chimiche all'equilibrio in una soluzione 2 M in acido formico HCOOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$) e 1,3 M in acido cianico HCNO ($K_a = 2,2 \cdot 10^{-4}$).

Gli equilibri presenti in soluzione sono i seguenti



Se poniamo

X = concentrazione di acido formico che si dissocia = $[\text{H}^+]$ prodotta dall'acido formico

M_1 = concentrazione iniziale dell'acido formico

K_1 = costante di dissociazione dell'acido formico

Y = concentrazione di acido cianico che si dissocia = $[\text{H}^+]$ prodotta dall'acido cianico

M_2 = concentrazione iniziale dell'acido cianico

K_2 = costante di dissociazione dell'acido cianico

la soluzione esatta del problema richiederebbe la soluzione del seguente sistema di equazioni in cui devono essere simultaneamente soddisfatte le due condizioni di equilibrio

$$\begin{cases} K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(X+Y) \cdot X}{M_1 - X} \\ K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CNO}^-]}{[\text{HCNO}]} = \frac{(X+Y) \cdot Y}{M_2 - Y} \end{cases}$$

e porterebbe a dover risolvere un'equazione di grado superiore al secondo.

In questo caso le due costanti di dissociazione hanno valori dello stesso ordine di grandezza e non è possibile considerare uno dei due equilibri prevalente sull'altro. E' comunque possibile ricorrere ad una soluzione semplificata poichè entrambi gli acidi sono sufficientemente concentrati e presentano una K_a sufficientemente piccola da permetterci di ritenere che il loro grado di dissociazione sia molto basso. In altre parole sia X che Y devono essere sufficientemente piccole rispetto a M_1 e M_2 da poter essere trascurate nelle differenze a denominatore.

Il sistema diventa così

$$\begin{cases} K_1 = \frac{(X + Y) \cdot X}{M_1} \\ K_2 = \frac{(X + Y) \cdot Y}{M_2} \end{cases}$$

e può essere facilmente risolto ottenendo i seguenti risultati

$$X = \frac{K_1 \cdot M_1}{\sqrt{K_1 \cdot M_1 + K_2 \cdot M_2}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 2}{\sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 2 + 2,2 \cdot 10^{-4} \cdot 1,3}} = [HCOO^-] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$Y = \frac{K_2 \cdot M_2}{\sqrt{K_1 \cdot M_1 + K_2 \cdot M_2}} = \frac{2,2 \cdot 10^{-4} \cdot 2}{\sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 2 + 2,2 \cdot 10^{-4} \cdot 1,3}} = [CNO^-] = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$X + Y = \frac{K_1 \cdot M_1}{\sqrt{K_1 \cdot M_1 + K_2 \cdot M_2}} + \frac{K_2 \cdot M_2}{\sqrt{K_1 \cdot M_1 + K_2 \cdot M_2}} = \sqrt{K_1 \cdot M_1 + K_2 \cdot M_2} = [H^+] = 2,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Problemi da risolvere

1. Calcolare il pH e la concentrazione degli acetato CH_3COO^- e benzoato $C_6H_5COO^-$ di una soluzione $2 \cdot 10^{-2} M$ in acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e $1 \cdot 10^{-2} M$ in acido benzoico ($K_a = 6,5 \cdot 10^{-5}$).
2. Calcolare la concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ e dell'anione acetato CH_3COO^- in una soluzione $0,1 M$ in CH_3COOH e $0,05 M$ in HCl , sapendo che la K_a dell'acido acetico è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$.
3. Calcolare la concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ , dell'anione acetato e dell'anione cianuro in una soluzione $0,1 M$ in CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e $0,2 M$ in HCN ($K_a = 4,8 \cdot 10^{-10}$).
4. Calcolare la concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} in una soluzione di acido ortofosforico $10^{-2} M$ sapendo che $k_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ e $k_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$.
5. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando $25 ml$ di una soluzione $1,7 \cdot 10^{-5} M$ di acido acetico CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) con $75 ml$ di una soluzione $2,8 \cdot 10^{-3} M$ di acido cianidrico HCN ($K_a = 4 \cdot 10^{-10}$).
6. Sapendo che la K_b dell'ammoniaca è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$, calcolare il pH ed il grado di dissociazione di una soluzione $8 \cdot 10^{-2} M$ e di una soluzione $5 \cdot 10^{-4} M$.

7. Calcolare la concentrazione di acido fluoracetico CHF_2COOH ($K_a = 2,6 \cdot 10^{-3}$) necessaria ad ottenere una concentrazione di ioni H^+ $2 \cdot 10^{-3}$ M.
8. Calcolare la concentrazione di ioni ammonio NH_4^+ di una soluzione $2 \cdot 10^{-2}$ M in NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e 10^{-2} M in KOH .
9. Determinare che molarità deve possedere una soluzione di ammoniaca ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) affinché la concentrazione degli ioni OH^- sia pari a $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
10. Calcolare la concentrazione dell'anione acetati HCOO^- in una soluzione $1,5 \cdot 10^{-2}$ M in acido acetico HCOOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e $2 \cdot 10^{-2}$ M in HCl .
11. Determinare il pH e le concentrazioni di equilibrio degli anioni lattato $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ e fenato $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ di una soluzione $3 \cdot 10^{-2}$ M in acido lattico (o acido 2 idrossipropanoico) $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ($K_a = 8,4 \cdot 10^{-4}$) e 0,1 M in fenolo $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ($K_a = 1 \cdot 10^{-10}$).
12. Calcolare la concentrazione degli ioni H^+ e degli ioni S^{2-} di una soluzione $5 \cdot 10^{-2}$ M di H_2S ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-13}$)
13. Calcolare la concentrazione degli ioni S^{2-} di una soluzione $5 \cdot 10^{-2}$ M in acido solfidrico ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-13}$) e $1 \cdot 10^{-2}$ M in HCl .
14. Calcolare il grado di dissociazione di una soluzione $6,5 \cdot 10^{-3}$ M di acido cloroacetico ($K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$).
15. Calcolare la concentrazione degli ioni H^+ e CCl_2COO^- di una soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M in acido dicloroacetico ($K_a = 5,5 \cdot 10^{-2}$) e $1 \cdot 10^{-2}$ M in HCl .

RISOLUZIONI

1. $\text{pH} = 3$ $\text{CH}_3\text{COO}^- = 3,6 \cdot 10^{-4}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- = 6,5 \cdot 10^{-4}$.
2. $\text{CH}_3\text{COO}^- = 3,6 \cdot 10^{-5}$ $\text{H}^+ = 0,05 + 3,6 \cdot 10^{-5}$ 0,05
3. $\text{CN}^- = 7,16 \cdot 10^{-8}$ $\text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COO}^- = 1,34 \cdot 10^{-3}$
4. $\text{H}^+ = \text{H}_2\text{PO}_4^- = 5,59 \cdot 10^{-3}$ $\text{HPO}_4^{2-} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $\text{PO}_4^{3-} = 4,88 \cdot 10^{-18}$
5. $\text{pH} = 5,5$
6. $= 1,5\%$ $\text{pH} = 11,08$ $= 17,26\%$ $\text{pH} = 9,94$
7. $3,54 \cdot 10^{-3}$ M
8. $3,6 \cdot 10^{-5}$ M
9. 0,12 M
10. $1,3 \cdot 10^{-4}$
11. $\text{pH} = 2,7$ $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- = 5 \cdot 10^{-3}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- = 2 \cdot 10^{-9}$
12. $\text{H}^+ = 7,1 \cdot 10^{-5}$ $\text{S}^{2-} = 1,2 \cdot 10^{-13}$
13. $6 \cdot 10^{-18}$
14. $= 36,9\%$

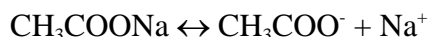
$$15. H^+ = 1,76 \cdot 10^{-2} \quad CCl_2COO^- = 7,6 \cdot 10^{-3}$$

Equilibri di idrolisi

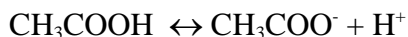
Problemi risolti

A) Calcolare le concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche ed il pH di una soluzione $1,85 \cdot 10^{-2}$ M di acetato di sodio CH_3COONa , sapendo che la K_a dell'acido acetico è pari a $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Come tutti i sali anche l'acetato di sodio in soluzione è completamente dissociato secondo la reazione



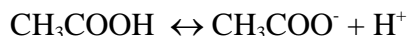
Poichè tale equilibrio è completamente spostato verso destra, inizialmente in soluzione vi sono $1,85 \cdot 10^{-2}$ mol/l di ione acetato e $1,85 \cdot 10^{-2}$ mol/l di ione sodio, le quali partecipano ai seguenti equilibri



Mentre il primo equilibrio è completamente spostato verso destra (l'idrossido di sodio è una base forte), il secondo è spostato verso sinistra (l'acido acetico è un acido debole). In questo modo l'anione acetato tende ad unirsi con gli ioni H^+ che trova in soluzione per dare acido acetico indissociato.

Gli ioni H^+ vengono sottratti all'equilibrio di dissociazione dell'acqua, il quale, in risposta tende a spostarsi verso sinistra dissociando altri ioni H^+ e ioni OH^- . Ma mentre gli ioni H^+ vengono intercettati dall'anione acetato gli ioni OH^- rimangono in soluzione alzando il pH.

I due equilibri, che si influenzano reciprocamente, sono dunque



Per risolvere il problema in modo esatto sarebbe necessario considerare simultaneamente i 2 equilibri in modo che siano contemporaneamente soddisfatte le equazioni derivate dalle relative condizioni di equilibrio

Se indichiamo con

Y = la quantità di acqua che si dissocia liberando Y mol/l di ioni OH^- e Y mol/l di ioni H^+

X = la quantità di anione acetato che si riassocia rubando X mol/l di ioni H^+ per formare X mol/l di acido indissociato

M = concentrazione iniziale del sale = concentrazione iniziale dell'anione acetato

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = (Y - X) \cdot Y$$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(Y - X) \cdot (M - X)}{X}$$

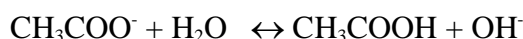
Le due equazioni formano un sistema che richiede la soluzione di un'equazione di 3° grado. Quando, come in questo caso, la concentrazione iniziale del sale è sufficientemente elevata, è possibile evitare di ricorrere alla soluzione esatta del problema, introducendo alcune semplificazioni nella trattazione.

Si ipotizza che per ogni molecola di CH₃COOH che si forma dalla unione di un CH₃COO⁻ con un H⁺, una molecola d'acqua si dissocia per ridare lo ione H⁺ e uno ione OH⁻. In questo modo si devono formare all'equilibrio tante molecole di CH₃COOH quanti ioni OH⁻.

In effetti ciò rappresenta solo una approssimazione in quanto la liberazione di ioni OH⁻ da parte dell'anione acetato che si riassocia, tende a far retrocedere l'equilibrio di dissociazione dell'acqua (gli ioni OH⁻ rappresentano un prodotto di reazione per l'equilibrio di dissociazione dell'acqua), in modo tale che una minima percentuale degli ioni OH⁻ liberati si riassocia per formare acqua.

L'entità di tale processo è comunque minima e non influisce sulla concentrazione degli ioni OH⁻ la quale è determinata essenzialmente dall'equilibrio dell'acido che si riassocia. Diviene necessario tener conto anche dell'equilibrio dell'acqua solo quando il sale è molto diluito.

La reazione semplificata che si ipotizza avvenga è detta reazione di idrolisi ed è la seguente



E' facile verificare che la sua costante di equilibrio, la costante di idrolisi, vale

$$K_h = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Se dunque indichiamo con X la quantità di CH₃COO⁻ che si riassocia per dare X mol/l di CH₃COOH, mentre vengono contemporaneamente liberate X mol/l di ioni OH⁻, otterremo la seguente equazione

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10} = \frac{X^2}{M - X} = \frac{X^2}{1,85 \cdot 10^{-2} - X}$$

risolvendo l'equazione otteniamo

$$X = [OH^-] = [CH_3COOH] = 3,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[H^+] = K_w / [OH^-] = 3,09 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l} \quad \text{pH} = 8,51$$

$$[CH_3COO^-] = M - X = 1,85 \cdot 10^{-2} - 3,24 \cdot 10^{-6} = 1,8497 \cdot 10^{-2} \approx 1,85 \cdot 10^{-2}$$

B) Calcolare il pH le concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche in una soluzione 1'10⁻⁶ M di acetato di sodio, sapendo che la costante di dissociazione dell'acido acetico è K_a = 1,76'10⁻⁵.

Come nel problema precedente lo ione acetato si riassocia con gli ioni H^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua per dare l'acido acetico indissociato. Gli ioni OH^- liberati rendono basica la soluzione.

Proviamo ad utilizzare il metodo semplificato

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = 5,68 \cdot 10^{-10} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{X^2}{M - X} = \frac{X^2}{1 \cdot 10^{-6} - X}$$

Risolvendo l'equazione otteniamo

$$X = OH^- = CH_3COOH = 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Il risultato è chiaramente inaccettabile in quanto ci porta a concludere che, nonostante la liberazione di una seppur minima quantità di ioni OH^- , la soluzione è diventata acida.

Il metodo semplificato non può essere utilizzato in questo caso in quanto la concentrazione iniziale dell'anione acetato è eccessivamente bassa e la quantità di ioni OH^- prodotta dalla sua riassociazione è comparabile con la quantità di ioni OH^- provenienti dall'equilibrio di dissociazione dell'acqua (10^{-7}).

Sarebbe comunque errato semplicemente sommare gli ioni OH^- provenienti dall'idrolisi salina ($2,35 \cdot 10^{-8}$) con gli ioni OH^- provenienti dall'acqua (10^{-7}). In questo caso infatti la presenza di un sia pur piccolo eccesso di ioni OH^- provenienti dall'idrolisi salina fa retrocedere in modo sensibile, rispetto alle concentrazioni in gioco, l'equilibrio dell'acqua. Una parte non trascurabile degli ioni OH^- prodotti dall'idrolisi salina si riassocia con gli ioni H^+ per dare acqua indissociata.

Ci dobbiamo perciò attendere che la concentrazione di equilibrio degli ioni OH^- sia leggermente inferiore della semplice somma ($10^{-7} + 2,35 \cdot 10^{-8}$).

Risolvendo il problema in modo esatto, attraverso la procedura completa scriviamo

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = (Y - X) \cdot Y$$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(Y - X) \cdot (M - X)}{X}$$

dividendo membro a membro si ottiene

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-] \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{Y \cdot X}{M - X}$$

In cui notiamo che l'ipotesi semplificatrice è stata abbandonata, infatti $[OH^-] \neq [CH_3COOH]$

Esplicitando la X

$$X = \frac{K_h \cdot M}{K_h + Y}$$

e sostituendone il valore nel prodotto ionico dell'acqua si ottiene la seguente equazione di 3° grado

$$Y^3 + K_h Y^2 - (K_w + K_h \cdot M)Y - K_w \cdot K_h = 0$$

Che risolta per approssimazioni successive fornisce il seguente risultato

$$Y = [\text{OH}^-] = 1,025 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$X = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,51 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}^+] = K_w / \text{OH}^- = 9,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \quad \text{pH} = 7,01$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = M - X = 1 \cdot 10^{-6} - 5,51 \cdot 10^{-9} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Si noti che la concentrazione degli ioni OH^- , pur essendo maggiore di 10^{-7} , è minore della semplice somma degli ioni OH^- provenienti dai due equilibri trattati separatamente ($10^{-7} + 2,35 \cdot 10^{-8} = 1,235 \cdot 10^{-7}$). La trattazione contemporanea dei due equilibri ha dimostrato che essi, interagendo, retrocedono entrambi leggermente spostandosi verso sinistra.

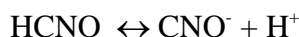
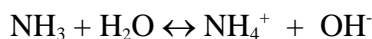
Si noti infine che nonostante l'acido acetico sia molto debole una minima percentuale di ioni acetato si riassocia, $X \text{ mol/l}$ su $M \text{ mol/l}$ iniziali, pari a $5,51 \cdot 10^{-9} / 10^{-6} = 5,5 \cdot 10^{-3}$. Poco più di 5 molecole su 1000. Il dato conferma la regola che anche gli acidi deboli, quando sono molto diluiti sono quasi completamente dissociati.

C) Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di cianato d'ammonio NH_4CNO , sapendo che la K_b dell'ammoniaca NH_3 è $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$, mentre la K_a dell'acido cianico HCNO è $K_a = 2,2 \cdot 10^{-4}$.

Il cianato d'ammonio è completamente dissociato secondo l'equilibrio



Sia lo ione ammonio che lo ione cianato interagiscono con l'equilibrio di dissociazione dell'acqua. Il primo per ridare la base debole NH_3 , il secondo per ridare l'acido debole HCNO



Lo ione ammonio sottrae ioni OH^- , mentre lo ione cianato sottrae ioni H^+ . Poiché $K_a > K_b$ l'equilibrio dell'acido cianico è più spostato verso destra di quello dell'ammoniaca. Ci dobbiamo perciò attendere che la soluzione finale sia leggermente acida.

La soluzione esatta del problema richiede che i due equilibri siano considerati simultaneamente e assieme all'equilibrio di dissociazione dell'acqua.

Se indichiamo con

Z = quantità di acqua che si dissocia all'equilibrio in $Z \text{ mol/l}$ di ioni H^+ e $Z \text{ mol/l}$ di ioni OH^-

X = la quantità di CNO^- che si riassocia, sottraendo $X \text{ mol/l}$ di ioni H^+ all'acqua, per dare $X \text{ mol/l}$ di acido cianico indissociato

Y = quantità di NH_4^+ che reagisce, sottraendo $Y \text{ mol/l}$ di ioni OH^- all'acqua, per dare $Y \text{ mol/l}$ di ammoniaca

M = concentrazione iniziale del sale e quindi, essendo il sale completamente dissociato, degli ioni ammonio e degli ioni cianato.

otterremo le seguenti 3 equazioni, desunte dalle condizioni di equilibrio delle tre reazioni

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = (Z - X) \cdot (Z - Y)$$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CNO^-]}{[HCNO]} = \frac{(Z - X) \cdot (M - X)}{X}$$

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{(Z - Y) \cdot (M - Y)}{Y}$$

la cui risoluzione risulta lunga e laboriosa richiedendo infine la soluzione di un'equazione di 4° grado

Ci si avvale pertanto di un metodo approssimato che assume le seguenti ipotesi semplificatrici:

Le concentrazioni di equilibrio degli ioni H^+ e OH^- sono talmente piccole (sia l'acido che la base sono deboli) da non poter influenzare la condizione di elettroneutralità, la quale passa perciò dalla forma

$$[NH_4^+] + [H^+] = [CNO^-] + [OH^-]$$

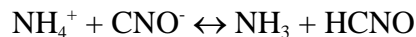
alla forma approssimata

$$[NH_4^+] = [CNO^-]$$

Ciò significa in pratica che se all'equilibrio la concentrazione dello ione ammonio può essere grossolanamente considerata pari a quella dello ione cianato, una pari quantità dei due ioni si sarà riassociata per dare la base e l'acido di partenza e sarà perciò anche

$$[NH_3] = [HCNO]$$

In altre parole si considerano l'equilibrio dell'acido e della base spostati della stessa quantità, per ogni ione ammonio che si trasforma in ammoniaca, uno ione cianato si trasforma in acido cianico secondo la reazione approssimata



La cui costante di equilibrio (costante di idrolisi) vale

$$K_h = \frac{[NH_3] \cdot [HCNO]}{[NH_4^+] \cdot [CNO^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

se quindi indichiamo con

$$X = [NH_3] = [HCNO]$$

allora sarà

$$[NH_4^+] = [CNO^-] = M - X$$

sostituendo opportunamente nella relazione di equilibrio otterremo

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = 2,525 \cdot 10^{-6} = \frac{X^2}{(0,1 - X)^2}$$

che risolta fornisce i seguenti risultati

$$X = [NH_3] = [HCNO] = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CNO}^-] = M - X = 0,1 - 1,58 \cdot 10^{-4} = 9,9842 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

sostituendo tali valori nelle relazioni di equilibrio dell'acido e dalla base si otterranno infine le concentrazioni degli ioni H^+ e OH^- .

$$K_a = 2,2 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CNO}^-]}{[\text{HCNO}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 9,9842 \cdot 10^{-2}}{1,58 \cdot 10^{-4}} \quad \text{da cui } [\text{H}^+] = 3,48 \cdot 10^{-7}$$

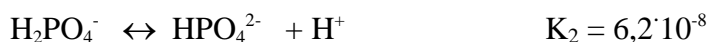
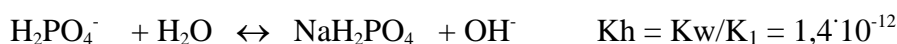
$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot 9,9842 \cdot 10^{-2}}{1,58 \cdot 10^{-4}} \quad \text{da cui } [\text{OH}^-] = 2,85 \cdot 10^{-8}$$

D) Calcolare il pH di una soluzione $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di fosfato biacido di sodio NaH_2PO_4 sapendo che la costante di prima dissociazione dell'acido fosforico vale $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ e la costante di seconda dissociazione vale $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

Il sale è completamente dissociato secondo l'equilibrio

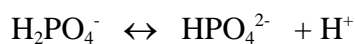
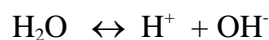


l'anione fosfato biacido in acqua presenta un comportamento anfotero, partecipando ai seguenti due equilibri opposti



Osservando il valore delle rispettive costanti deduciamo che il primo equilibrio (equilibrio di idrolisi basica) è più spostato verso sinistra rispetto al secondo (equilibrio di seconda dissociazione dell'acido). La soluzione all'equilibrio sarà pertanto acida.

La soluzione esatta del problema richiederebbe che venissero presi contemporaneamente in considerazione i seguenti 3 equilibri



se indichiamo con

Z = la quantità di acqua che si dissocia in Y mol/l di ioni H^+ e Y mol/l di ioni OH^-

X = la quantità di anione fosfato biacido H_2PO_4^- che si riassocia, sottraendo X mol/l di ioni H^+ , per dare X mol/l di acido indissociato H_3PO_4

Y = la quantità di anione fosfato biacido H_2PO_4^- che si dissocia, producendo Y mol/l di ioni H^+ e Y mol/l di anione fosfato monoacido HPO_4^{2-}

M = la concentrazione iniziale del sale che, essendo completamente dissociato, è pari alla concentrazione iniziale dell'anione fosfato biacido H_2PO_4^- .

allora le condizioni di equilibrio diventano

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = (Z - X + Y) \cdot (Z)$$

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{(Z - X + Y) \cdot (M - X - Y)}{X}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(Z - X + Y) \cdot Y}{(M - X - Y)}$$

Anche in questo caso è comunque possibile ricorrere ad un metodo approssimato che si avvale delle seguenti ipotesi semplificatrici:

Si suppone che per ogni anione fosfato biacido che si trasforma in acido fosforico indissociato, un anione fosfato biacido si dissocia per dare un anione fosfato monoacido, secondo il seguente equilibrio



E' semplice verificare che la costante di tale equilibrio è pari a

$$K = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{K_2}{K_1}$$

ponendo quindi

$$X = [H_2PO_4^-] = [H_3PO_4]$$

la relazione di equilibrio diventa

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{X^2}{(M - 2 \cdot X)^2}$$

che, risolta, ci fornisce

$$X = [H_2PO_4^-] = [H_3PO_4] = \frac{M\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[HPO_4^{2-}] = M - 2X = M - 2 \frac{M\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}} = \frac{M}{1 + 2\sqrt{K}} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

per calcolare la concentrazione degli ioni H^+ sostituiamo i valori trovati nell'equilibrio di prima dissociazione dell'acido

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{[H^+] \cdot \frac{M}{1 + 2\sqrt{K}}}{\frac{M\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}}}$$

semplifichiamo ed esplicitiamo H^+ , ottenendo

$$[H^+] = K_1 \cdot \sqrt{K}$$

sostituendo gli stessi valori nell'equilibrio di seconda dissociazione dell'acido, avremmo ottenuto

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{[H^+] \cdot \frac{M\sqrt{K}}{1+2\sqrt{K}}}{\frac{M}{1+2\sqrt{K}}}$$

semplificando ed esplicitando H^+ , otteniamo

$$[H^+] = \frac{K_2}{\sqrt{K}}$$

I 2 valori della H^+ così ottenuti, pur essendo molto vicini non sono identici, trattandosi di una approssimazione. Se ne può calcolare la media geometrica, ottenendo

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2}{\sqrt{K}} \cdot K_1 \sqrt{K}} = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Il pH varrà quindi 4,68.

Si tenga presente che il metodo semplificato porta a risultati attendibili solo quando

$$K_1 \ll M$$

$$K_w \ll K_2 M$$

Problemi da risolvere

17. Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di NH_4Cl sapendo che la K_b dell'ammoniaca è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$.

18. Determinare la K_b di $Zn(OH)_2$ sapendo che il pH di una soluzione $1 \cdot 10^{-3}$ M di $ZnCl_2$ è 6,33.

19. Calcolare il pH di una soluzione $5 \cdot 10^{-2}$ M di K_2CrO_4 sapendo che la costante di prima dissociazione dell'acido cromico vale $K_1 = 0,18$ e la seconda è pari a $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$.

20. Calcolare il pH di una soluzione $1 \cdot 10^{-3}$ M di Na_2S sapendo che le costanti di prima e seconda dissociazione dell'acido solfidrico valgono rispettivamente $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ e $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-13}$.

21. Calcolare il pH di una soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M di $NaHCO_3$ sapendo che le costanti di prima e seconda dissociazione dell'acido carbonico valgono rispettivamente $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ e $K_2 = 5,7 \cdot 10^{-11}$.

22. Calcolare la concentrazione degli ioni OH^- e dello ione ossalato²⁻ di una soluzione $5 \cdot 10^{-3}$ M di ossalato di sodio $NaOOC-COONa$, sapendo che le costanti di prima e seconda dissociazione dell'acido ossalico $HOOC-COOH$ valgono rispettivamente $K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$ e $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$.

23. Calcolare il pH di una soluzione $5 \cdot 10^{-2}$ M di NaH_2PO_4 sapendo che le costanti di prima e seconda e terza dissociazione dell'acido fosforico valgono rispettivamente $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ e $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$.

24. Calcolare il pH di una soluzione $5 \cdot 10^{-2}$ M di Na_2HPO_4 sapendo che le costanti di prima e seconda e terza dissociazione dell'acido fosforico valgono rispettivamente $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ e $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$.

25. Calcolare il pH di una soluzione $5 \cdot 10^{-2}$ M di Na_3PO_4 sapendo che le costanti di prima e seconda e terza dissociazione dell'acido fosforico valgono rispettivamente $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ e $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$.

26. Calcolare il pH e la concentrazione di CO_3^{2-} e di H_2CO_3 di una soluzione 10^{-3} M di Na_2CO_3 sapendo che le costanti di prima e seconda dissociazione dell'acido carbonico valgono rispettivamente $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ e $K_2 = 5,7 \cdot 10^{-11}$.

27. Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di cianato d'ammonio NH_4CNO sapendo che la K_b dell'ammoniaca NH_3 è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$ e la K_a dell'acido cianico HCNO è pari a $2,2 \cdot 10^{-4}$.

28. Calcolare la concentrazione delle specie chimiche in una soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M di cianuro di ammonio NH_4CN sapendo che la K_b dell'ammoniaca NH_3 è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$ e la K_a dell'acido cianidrico HCN è pari a $4,8 \cdot 10^{-10}$.

RISOLUZIONI

17. $\text{pH} = 5,13$

18. $4,5 \cdot 10^{-5}$

19. $\text{pH} = 9,1$

20. $\text{pH} = 11$

21. $\text{pH} = 8,29$

22. $\text{OH}^- = 1,56 \cdot 10^{-10}$ $(\text{COO})_2^{2-} = 1,69 \cdot 10^{-13}$

23. $\text{pH} = 4,68$

24. $\text{pH} = 9,78$

25. $\text{pH} = 12,38$

26. $\text{pH} = 10,5$ $\text{CO}_3^{2-} = 6,6 \cdot 10^{-4}$ $\text{H}_2\text{CO}_3 = 2,2 \cdot 10^{-8}$

27. $\text{pH} = 6,46$

28. $\text{H}^+ = 5,1 \cdot 10^{-10}$ $\text{CN}^- = \text{NH}_4^+ = 4,8 \cdot 10^{-3}$ $\text{HCN} = \text{NH}_3 = 5,2 \cdot 10^{-3}$ $\text{OH}^- = 1,95 \cdot 10^{-5}$

Soluzioni tampone

Problemi risolti

A) Calcolare il pH di una soluzione tampone 0,25 M in acido acetico e 0,7 M in acetato di sodio, sapendo che la K_a dell'acido acetico vale $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Essendo il sale completamente dissociato in soluzione saranno presenti 0,7 mol/l di ioni acetato provenienti dal sale. Poichè il sale è un elettrolita forte il suo equilibrio non viene disturbato dalla presenza di un'altro elettrolita, rimanendo comunque completamente dissociato.

Il problema si riduce perciò al calcolo della variazione dell'equilibrio dell'acido debole in presenza di 10^{-7} mol/l del suo anione.

Se indichiamo con X la quantità di acido che si dissocia, con M_a la concentrazione iniziale dell'acido e con M_s la concentrazione iniziale del sale, potremmo scrivere

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(M_s + X) \cdot X}{(M_a - X)} = \frac{(0,7 + X) \cdot X}{(0,25 - X)}$$

risolvendo l'equazione di secondo grado, otteniamo

$$X = [H^+] = 6,29 \cdot 10^{-6}$$

Come ci si doveva attendere, essendo l'acido molto debole ed essendo l'equilibrio ulteriormente spostato verso sinistra per la presenza dell'anione comune prodotto dal sale, X è trascurabile sia rispetto ad M_s che rispetto ad M_a .

Quando le concentrazioni dell'acido e del sale sono sufficientemente elevate è quindi possibile trascurare la X sia nella somma a numeratore che nella differenza a denominatore. Si ottiene la seguente relazione semplificata

$$K_a = \frac{M_s \cdot X}{M_a}$$

dalla quale otteniamo

$$X = [H^+] = K_a \cdot \frac{M_a}{M_s}$$

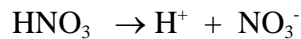
Calcolando il logaritmo negativo di entrambi i membri otteniamo finalmente la relazione per il calcolo del pH in soluzioni tampone

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10} K_a \cdot \frac{M_a}{M_s} = pK - \log_{10} \frac{M_a}{M_s} = pK - \log_{10} \frac{[acido]}{[anione - coniugato]}$$

$$pH = 5,2$$

B) Calcolare il pH di una soluzione tampone costruita introducendo $3 \cdot 10^{-2}$ moli di acido nitrico e $1 \cdot 10^{-1}$ moli di carbonato monoacido di sodio $NaHCO_3$ in un litro di soluzione, sapendo che la costante di prima dissociazione dell'acido carbonico è $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$.

Sia l'acido forte che il sale sono completamente dissociati.



I $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l di ioni H^+ provenienti dall'acido forte interferiscono con l'equilibrio di dissociazione dell'acido debole. L'anione proveniente dal sale tende infatti a riassociarsi quasi completamente con gli ioni H^+ .



Verifichiamolo. Detta

$M_{s_{iniz}}$ = la concentrazione iniziale del sale, pari alla concentrazione iniziale dell'anione HCO_3^-

Ma_{iniz} = la concentrazione iniziale dell'acido nitrico, pari alla concentrazione iniziale degli ioni H^+

X = la quantità di anione che si riassocia, formando X mol/l di H_2CO_3 indissociato

la condizione di equilibrio dell'acido debole diventa

$$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{(Ma_{iniz} - X) \cdot (Ms_{iniz} - X)}{X} = \frac{(3 \cdot 10^{-2} - X) \cdot (1 \cdot 10^{-1} - X)}{X}$$

risolvendo l'equazione di secondo grado si ottiene

$$X = \text{H}_2\text{CO}_3 = 2,99999816 \cdot 10^{-2} \cdot 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

L'anione si è dunque riassociato in modo praticamente completo

La concentrazione degli ioni H^+ sarà quindi pari a

$$[\text{H}^+] = Ma_{iniz} - X = 3 \cdot 10^{-2} - 2,99999816 \cdot 10^{-2} = 1,84 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = Ms_{iniz} - X = 1 \cdot 10^{-1} - 2,99999816 \cdot 10^{-2} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log 1,84 \cdot 10^{-7} = 6,73$$

Tenendo dunque conto che l'acido forte trasforma una pari quantità di anione nel corrispondente acido debole, era possibile utilizzare la relazione approssimata

$$\text{pH} = \text{pK} - \log_{10} \frac{[\text{acido}]}{[\text{anione}]} = \text{pK} - \log_{10} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = -\log_{10} 4,3 \cdot 10^{-7} - \log_{10} \frac{3 \cdot 10^{-2}}{7 \cdot 10^{-2}} = 6,73$$

C) Calcolare il pH di una soluzione tampone ottenuta miscelando 0,3 l di una soluzione $3 \cdot 10^{-2}$ M di NaH_2PO_4 con 0,45 l di una soluzione $1 \cdot 10^{-3}$ M di Na_2HPO_4 , sapendo che la costante di seconda dissociazione dell'acido fosforico vale $K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$.

L'effetto tampone si basa sull'equilibrio di dissociazione dell'acido debole fosfato biacido H_2PO_4^- e sulla contemporanea presenza di elevate concentrazioni sia dell'acido debole che del suo anione coniugato (HPO_4^{2-}).



L'acido debole H_2PO_4^- viene fornito dalla completa dissociazione di NaH_2PO_4

L'anione coniugato HPO_4^{2-} viene fornito dalla completa dissociazione di Na_2HPO_4

Calcoliamo la concentrazione iniziale dei due anioni

miscelando le due soluzioni si è ottenuta una soluzione di volume complessivo $0,3 + 0,45 = 0,75$ l

In 0,3 litri di soluzione $3 \cdot 10^{-2}$ M di NaH_2PO_4 erano contenute $n = M \cdot V = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,3 = 9 \cdot 10^{-3}$ moli di H_2PO_4^-

la molarità dell' H_2PO_4^- nella nuova soluzione sarà $M_a = n/V = 9 \cdot 10^{-3} / 0,75 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Eseguendo lo stesso calcolo anche per l'anione HPO_4^{2-} otterremo $M_s = 6 \cdot 10^{-4}$ mol/l

E' possibile ora utilizzare la relazione semplificata, ottenendo

$$pH = pK - \log_{10} \frac{[\text{acido}]}{[\text{anione}]} = pK - \log_{10} \left[\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \right] = -\log_{10} 6,23 \cdot 10^{-8} - \log_{10} \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{6,4 \cdot 10^{-4}} = 5,9$$

la risoluzione esatta del problema avrebbe portato allo stesso risultato. Se chiamiamo infatti X la quantità di H_2PO_4^- che si dissocia per dare X mol/l di HPO_4^{2-} e X mol/l di ioni H^+ , all'equilibrio avremo

$$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{X \cdot (6 \cdot 10^{-4} + X)}{(1,2 \cdot 10^{-2} - X)}$$

risolvendo l'equazione ottenuta si ottiene il medesimo risultato al quale siamo pervenuti col metodo semplificato.

D) Calcolare il pH di una soluzione tampone preparata introducendo 0,5 moli di HF ($K_a = 3,53 \cdot 10^{-4}$) e $7 \cdot 10^{-2}$ moli di NaOH in un litro di soluzione.

L'effetto tampone si ottiene poichè tutto l'idrossido di sodio salifica una pari quantità di acido fluoridrico. Si formeranno pertanto $7 \cdot 10^{-2}$ moli di NaF, completamente dissociato in Na^+ e F^- , mentre rimarranno in soluzione $0,5 - 7 \cdot 10^{-2} = 4,3 \cdot 10^{-1}$ moli di HF indissociato.

Posto dunque X pari alla quantità di acido fluoridrico che si dissocia per dare X mol/l di ioni H^+ e X mol/l di ioni F^- , sarà

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{X \cdot (X + 7 \cdot 10^{-2})}{(4,3 \cdot 10^{-1} - X)}$$

risolvendo l'equazione otterremo

$$X = [\text{H}^+] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{pH} = 2,68$$

se avessimo utilizzato il metodo semplificato, trascurando la X nella somma a numeratore e nella differenza a denominatore, avremmo ottenuto

$$[\text{H}^+] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{pH} = 2,66$$

Problemi da risolvere

29. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 100 ml di HCN $1 \cdot 10^{-2}$ M con 100 ml di KCN $5 \cdot 10^{-2}$ M, sapendo che la K_a dell'acido cianidrico vale $4,9 \cdot 10^{-10}$.
30. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 100 ml di NH_4OH $4 \cdot 10^{-3}$ M con 100 ml di NH_4Cl $1 \cdot 10^{-3}$ M, sapendo che la K_b dell'ammoniaca vale $1,8 \cdot 10^{-5}$.
31. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 150 ml di HClO $1 \cdot 10^{-2}$ M con 450 ml di KClO $1,25 \cdot 10^{-2}$ M sapendo che la K_a dell'acido ipocloroso vale $3 \cdot 10^{-8}$.
32. Dopo aver miscelato 150 ml di HClO $1 \cdot 10^{-2}$ M con 150 ml di KClO $1,25 \cdot 10^{-2}$ M, si aggiunge acqua fino ad un litro. Sapendo che la K_a dell'acido ipocloroso vale $3 \cdot 10^{-8}$, calcolare il pH della soluzione e la variazione di pH che si produce aggiungendo 10 ml di HCl 0,1 M
33. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 250 ml di acido acetico CH_3COOH $1,5 \cdot 10^{-2}$ M ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) con 250 ml di acetato di sodio CH_3COONa $1,2 \cdot 10^{-2}$ M.
34. Calcolare il pH di una soluzione di 350 ml di NH_4OH ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) 0,1 M alla quale siano stati aggiunti 7,5 g di NH_4Cl .
35. Una soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M di acido cloroacetico CH_2ClCOOH ($K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$) è anche $2 \cdot 10^{-3}$ M in cloroacetato di sodio $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$. Calcolare il pH.
36. Calcolare il pH di una soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M di HCl . Calcolare inoltre il pH della stessa soluzione quando vengano aggiunte $2 \cdot 10^{-2}$ moli di CH_3COONa per litro di soluzione, sapendo che la K_a dell'acido acetico è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$.
37. Calcolare il pH di una soluzione 0,2 M in acido dicloroacetico ($K_a = 5,5 \cdot 10^{-2}$) e 0,1 M in dicloroacetato di sodio.
38. Che quantità di dicloroacetato di sodio si deve aggiungere ad un litro di acido dicloroacetico ($K_a = 5,5 \cdot 10^{-2}$) 0,1 M per portare la concentrazione degli ioni H^+ a $3 \cdot 10^{-2}$ M.
39. Calcolare che quantità di NaOH si deve aggiungere ad una soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M di H_3BO_3 ($K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$) per ottenere una soluzione tamponata a pH 10

RISOLUZIONI

- | | | |
|---------------|----------------------------|---|
| 29. pH = 10 | 30. pH = 9,86 | 31. pH = 8,10 |
| 32. pH = 7,62 | $\Delta\text{pH} = -0,553$ | 33. pH = 4,65 |
| 34. pH = 8,65 | 35. pH = 2,62 | 36. pH iniziale = 2 pH finale = 4,74 |
| 37. pH = 1,3 | 38. 0,1 moli | 39. $8,5 \cdot 10^{-3}$ moli |

Equilibri di solubilità

Problemi risolti

A) Quanti ml di una soluzione $5 \cdot 10^{-2}$ M di acido solforico è necessario aggiungere a 250 ml di una soluzione $3,2 \cdot 10^{-3}$ M di CaCl_2 affinché inizi a precipitare CaSO_4 ($K_{ps} = 3,5 \cdot 10^{-5}$).

Indichiamo con X i litri di soluzione acida da aggiungere. Il volume della nuova soluzione dopo l'aggiunta diverrà pertanto $0,25 + X$. le concentrazioni dello ione calcio e dello ione solfato nella nuova soluzione saranno perciò

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V}{V_{tot}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25}{0,25 + X} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V}{V_{tot}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot X}{0,25 + X}$$

poichè il solfato di calcio precipita quando il prodotto delle concentrazioni dei suoi due ioni eguaglia la K_{ps} , possiamo scrivere

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25}{0,25 + X} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot X}{0,25 + X} = 3,5 \cdot 10^{-5}$$

risolvendo l'equazione si ottiene $X = 0,06$ litri di soluzione acida da aggiungere

B) Calcolare la solubilità in mol/l dell'idrossido ferrico ($K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-36}$) in una soluzione tamponata a $\text{pH} = 3$.

poichè la soluzione è tamponata possiamo ritenere costante la concentrazione degli ioni H^+ , pari a 10^{-3} mol/l. Anche la concentrazione degli ioni OH^- sarà perciò costante e pari a $K_w/[\text{H}^+] = 10^{-11}$ mol/l.

Infine, poichè deve essere

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

La concentrazione dello ione ferrico in soluzione (e quindi dell'idrossido completamente dissociato) sarà

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{1,1 \cdot 10^{-36}}{(1 \cdot 10^{-11})^3} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

la solubilità dell'idrossido ferrico aumenta notevolmente in ambiente acido.

C) Una soluzione è 0,1 M in MgCl_2 . Calcolare a che pH inizia a precipitare $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sapendo che il suo prodotto di solubilità è pari a $1,2 \cdot 10^{-11}$.

ponendo $[\text{OH}^-] = X$ e sapendo che $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1$

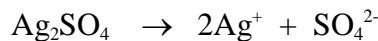
potremo scrivere

$$K_{ps} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11} = 0,1 \cdot X^2$$

da cui $X = [OH^-] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ pari ad un $\text{pH} = 9,04$

D) A 50 ml (V_1) di una soluzione $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di Ag_2SO_4 vengono aggiunti 50 ml (V_2) di una soluzione $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di BaCl_2 . Tenendo conto che le concentrazioni degli ioni in soluzione prodotte dalla completa dissociazione dei due sali sono tali per cui vengono superati i K_{ps} di AgCl ($1,56 \cdot 10^{-10}$) e di BaSO_4 ($1,08 \cdot 10^{-10}$), calcolare le concentrazioni residue dei diversi ioni nella soluzione dopo la precipitazione e quanti grammi dei due sali precipitano.

Calcoliamo le nuove concentrazioni di ciascun ione nella soluzione il cui volume finale è pari a $0,05 + 0,05 = 0,1$ litro



tenendo conto che per ogni mole di solfato d'argento che si dissocia si liberano due ioni Ag^+ e uno ione SO_4^{2-} , si avrà

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V_1}{V_{tot}} = \frac{2 \cdot (1,8 \cdot 10^{-2}) \cdot 0,05}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V_1}{V_{tot}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,05}{0,1} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Eseguendo gli stessi calcoli per il cloruro di bario otterremo



$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V_2}{V_{tot}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,05}{0,1} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V_2}{V_{tot}} = \frac{2 \cdot (2,5 \cdot 10^{-2}) \cdot 0,05}{0,1} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Chiamiamo ora X le moli di AgCl che si riassociano, precipitando. Potremo allora scrivere

$$K_{ps_{\text{AgCl}}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,56 \cdot 10^{-10} = (1,8 \cdot 10^{-2} - X)(2,5 \cdot 10^{-2} - X)$$

L'equazione, risolta fornisce il seguente risultato

$$X = 1,7999977714 \cdot 10^{-2} \cdot 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

In pratica il numero di mol/l di AgCl che precipita è pari alla concentrazione iniziale dello ione Ag^+ , il quale, essendo in quantità minore rispetto allo ione Cl^- , agisce da agente limitante per il processo di precipitazione.

In soluzione rimarranno $2,5 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-2} = 7 \cdot 10^{-3}$ mol/l di ioni Cl^- e $K_{ps}/[\text{Cl}^-] = 2,2 \cdot 10^{-8}$ mol/l di ioni Ag^+ .

Le $1,8 \cdot 10^{-2}$ mol/l di AgCl che precipitano corrispondono a

$$M \cdot Pm_{\text{AgCl}} = (1,8 \cdot 10^{-2}) \cdot 143,3 = 2,58 \text{ g / l}$$

ed in 0,1 litri precipiteranno $2,58 \cdot 0,1 = 0,258$ g di AgCl .

Chiamiamo infine Y le moli di BaSO_4 che si riassociano, precipitando. Potremo allora scrivere

$$K_{ps}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10} = (1,25 \cdot 10^{-2} - Y)(9 \cdot 10^{-3} - Y)$$

L'equazione, risolta fornisce il seguente risultato

$$Y = 8,999969143 \cdot 10^{-3} \cdot 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

In pratica il numero di mol/l di BaSO_4 che precipita è pari alla concentrazione iniziale dell'anione SO_4^{2-} il quale, essendo in quantità minore rispetto allo ione Ba^{2+} , agisce da agente limitante per il processo di precipitazione.

In soluzione rimarranno $1,25 \cdot 10^{-2} - 9 \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l di ioni Ba^{2+} e $K_{ps}/[\text{Ba}^{2+}] = 3,09 \cdot 10^{-8}$ mol/l di ioni SO_4^{2-} .

Le $9 \cdot 10^{-3}$ mol/l di BaSO_4 che precipitano corrispondono a

$$M \cdot Pm_{\text{BaSO}_4} = (9 \cdot 10^{-3}) \cdot 233,3 = 2,1 \text{ g / l}$$

ed in 0,1 litri precipiteranno $2,1 \cdot 0,1 = 0,21$ g di BaSO_4 .

E) Calcolare la concentrazione degli ioni in una soluzione satura in CaCO_3 ($K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-8}$) e in BaCO_3 ($K_{ps} = 7 \cdot 10^{-9}$).

Se poniamo

$$[\text{Ca}^{2+}] = X \quad [\text{Ba}^{2+}] = Y \quad \text{e quindi} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = X + Y$$

potremo allora scrivere

$$\begin{cases} 1,7 \cdot 10^{-8} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = X \cdot (X + Y) \\ 7,0 \cdot 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = Y \cdot (X + Y) \end{cases}$$

risolvendo il sistema si ottiene

$$X = [\text{Ca}^{2+}] = 1,097 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$Y = [\text{Ba}^{2+}] = 4,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$X + Y = [\text{CO}_3^{2-}] = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Problemi da risolvere

40. Calcolare la concentrazione di anioni SO_4^{2-} che è necessario superare affinché inizi a precipitare solfato di calcio ($K_{ps} = 2,5 \cdot 10^{-5}$) da una soluzione $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in CaCl_2 .

41. Un litro di soluzione è $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in ioni Mg^{2+} . Calcolare quanti ml di $\text{NaOH } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ è necessario aggiungere affinché inizi a precipitare $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-11}$).

42. Calcolare il prodotto di solubilità del solfato piomboso sapendo che in 200 ml di soluzione si sciolgono $8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ di PbSO_4 .

43. Calcolare la solubilità di Ag_2CrO_4 espressa in mol/l e in g/l, sapendo che la sua K_{ps} è pari a $1,5 \cdot 10^{-12}$.

44. Una soluzione è $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in HCl , $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in ioni Cu^{2+} e $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ in ioni Pb^{2+} . Calcolare che specie chimica precipita e in che quantità sapendo che i prodotti di solubilità di CuCl e di PbCl_2 valgono rispettivamente $3,2 \cdot 10^{-7}$ e $1,6 \cdot 10^{-5}$.

45. Calcolare la massima concentrazione di ioni Zn^{2+} in una soluzione $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ di NH_3 senza che si verifichi precipitazione, sapendo che il prodotto di solubilità di $\text{Zn}(\text{OH})_2$ è pari $4,5 \cdot 10^{-17}$ e la K_b dell'ammoniaca è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$.

46. Calcolare la K_{ps} del fluoruro di calcio sapendo che le sue soluzioni sature contengono $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$ di sale.

47. Calcolare quanti grammi di AgCl ($K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-10}$) precipitano quando si mescolano 25 ml di una soluzione $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di AgNO_3 con 500 ml di una soluzione $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ di HCl . Calcolare inoltre la solubilità in mol/l del cloruro di argento rimasto in soluzione.

48. Calcolare la solubilità in mol/l e in g/l dello iodato piomboso sapendo che la sua $K_{ps} = 2,6 \cdot 10^{-13}$.

RISOLUZIONI

40. $7,8 \cdot 10^{-3}$

41. 170 ml

42. $1,74 \cdot 10^{-8}$

43. $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ $2,39 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$

44. precipitano $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ di CuCl

45. $2,87 \cdot 10^{-9}$

46. $4 \cdot 10^{-11}$

47. precipitano $3,57 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ di AgCl rimangono in soluzione $1,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

48. $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ $2,24 \text{ g/l}$

5. ELETTROCHIMICA

1. Calcolare quanti grammi di cadmio si depositano al catodo per via elettrolitica, se nella cella contenente CdCl_2 fuso passano 6 A per 15 minuti.
2. Calcolare la carica elettrica necessaria affinché al catodo di una cella elettrolitica contenente una soluzione di CuCl_2 si scarichino 5 equivalenti di rame.
3. In due celle elettrolitiche separate, contenenti rispettivamente nitrato di argento e cloruro di alluminio fusi, passa una corrente di 0,5 A. Calcolare quanto argento e quanto alluminio si sono depositati ai rispettivi elettrodi dopo un'ora e venti minuti.
4. Calcolare quanti grammi di zinco si depositano al catodo di una cella elettrolitica contenente ZnCl_2 fuso, se vi passa per 30 minuti una corrente di 5 ampere.
5. Calcolare quanto tempo è necessario per separare elettroliticamente il rame contenuto in 500 ml di una soluzione 0,1 M di CuCl_2 , con una corrente di 2 A.
6. Calcolare l'intensità di corrente necessaria per ottenere al catodo 2,5 g di oro all'ora da una soluzione di AuCl_3 .
7. Calcolare il tempo necessario per purificare 2,272 kg di argento puro all'85% , usato come anodo in una soluzione elettrolitica di nitrato di argento in cui viene fatta passare una corrente di 120 A
8. Calcolare il volume occupato a 20 °C e a pressione atmosferica dal cloro liberato all'anodo di una cella elettrolitica contenente NaCl fuso, attraverso il quale viene fatta passare per 3 ore 45 minuti una corrente di 20 A.

RISOLUZIONI

1. 3,144 g
2. 482.500 C
3. 2,68 g
4. 3,049 g
5. 1^h 20^{min} 25^{sec}
6. 1,02 A
7. 4^h
8. 33,6 l