

Esercizi calcolo del pH soluzioni saline e soluzioni tampone

1a) 5,8 g di NH_4Cl (p.f. = 53,5) sono sciolti in tanta acqua da ottenere 1 litro di soluzione. Si calcoli il pH della soluzione ($K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Il numero di moli del sale NH_4Cl è

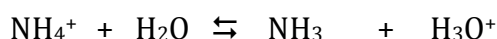
$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{5,8\text{g}}{53,5\text{g/mol}} = 0,108\text{moli}$$

la concentrazione molare del sale è

$$C_s = \frac{0,108\text{moli}}{1\text{l}} = 0,108\text{mol/l}$$

Il sale NH_4Cl in acqua si dissocia: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

Lo ione cloruro Cl^- è la base coniugata di un acido forte (HCl) quindi non reagisce con l'acqua mentre lo ione NH_4^+ è l'acido coniugato di una base debole (NH_3) quindi reagisce con l'acqua per ridare la base secondo la reazione:



Siamo nelle condizioni di idrolisi acida quindi per il calcolo della concentrazione degli ioni H_3O^+ si utilizza la formula:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,108}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 7,75 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = -\log(7,75 \cdot 10^{-6}) = 5,11$$

2a) Il pH di una soluzione 0,25 M di acido monoprotico debole HA è 3,85. Calcolare il pH di 0,48 litri di soluzione dopo l'aggiunta di 4,8 g di NaOH (p.f. 40) che non alterano il volume della soluzione.

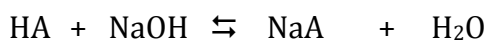
Dal valore del pH ricaviamo la concentrazione di H_3O^+ prima dell'aggiunta di NaOH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,85} = 1,41 \cdot 10^{-4}$$

Calcoliamo la costante di dissociazione dell'acido debole dall'espressione valida per gli acidi deboli:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad \text{quindi:} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} \quad K_a = \frac{(1,41 \cdot 10^{-4})^2}{0,25} = 7,95 \cdot 10^{-8}$$

Aggiungendo NaOH alla soluzione dell'acido si ha la reazione di neutralizzazione:



Ora dobbiamo calcolare il numero di moli di NaOH che vengono aggiunte alla soluzione e confrontare il valore ottenuto con il numero di moli di acido contenute in 0,48 litri di soluzione per stabilire se si ha un eccesso di acido debole (in questo caso si ha la soluzione tampone) o un eccesso di base forte (in questo caso il pH è determinato dall'eccesso di base).

forte) oppure se si ha una parità molare tra acido debole e base forte (in questo caso si ha idrolisi salina):

$$n_{NaOH} = \frac{4,8g}{40g/mol} = 0,12moli$$

$$n_{HA} = 0,25 \cdot 0,48 = 0,12moli$$

$$n_{NaOH} = n_{HA}$$

Si ha una parità molare tra acido debole e base forte, quindi siamo nel caso di idrolisi basica:



Calcoliamo la concentrazione di ioni OH^- utilizzando l'espressione per l'idrolisi basica:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_a}}$$

$$C_s = C_a = 0,25 M$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,25}{7,95 \cdot 10^{-8}}} = 1,77 \cdot 10^{-4} \quad pOH = -\log(1,77 \cdot 10^{-4}) = 3,75$$

$$pH = 14 - 3,75 = 10,25$$

3a) Aggiungendo 50 ml di una soluzione 0,2 M di CH_3COOH a 100 ml di una soluzione 0,1 M di CH_3COONa qual è il pH della soluzione risultante? (si considerano i volumi additivi, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

Si tratta di una soluzione tampone, costituita da un acido debole e dal sale che contiene la base coniugata dell'acido, quindi la relazione da utilizzare per calcolare il pH è

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_{HA}}$$

Le moli di acido debole sono

$$n_{CH_3COOH} = 0,2mol/l \cdot 0,05l = 0,01moli$$

Il volume totale della soluzione è 150 ml

$$\text{quindi } C_{CH_3COOH} = \frac{0,01mol}{0,15l} = 0,067mol/l$$

Le moli di sale CH_3COONa sono

$$n_{CH_3COONa} = 0,1mol/l \cdot 0,1l = 0,01mol$$

$$\text{quindi } C_{CH_3COONa} = \frac{0,01mol}{0,15l} = 0,067mol/l$$

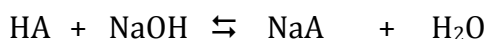
$$pH = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,067}{0,067} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

4a) Una soluzione 0,01 M di un acido monoprotico debole ha un grado di dissociazione $\alpha = 0,031$. Calcolare il pH di 0,2 litri di una soluzione 0,1 M di tale acido nella quale sono stati aggiunti 650 mg di NaOH.

I dati relativi alla prima soluzione servono per ricavare la costante di dissociazione dell'acido debole. Si ha infatti la seguente relazione tra la costante di dissociazione e il grado di dissociazione:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C_a}{1 - \alpha} = \frac{(0,031)^2 \cdot 0,01}{1 - 0,031} = 9,92 \cdot 10^{-6}$$

Nella seconda soluzione si ha una reazione di neutralizzazione:



E si hanno le seguenti moli di acido debole e di base forte (NaOH):

$$n_{\text{HA}} = 0,1 \cdot 0,2 = 0,02 \text{ moli} \quad n_{\text{NaOH}} = \frac{0,65 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0,016 \text{ mol}$$

Si ha un eccesso dell'acido debole quindi in soluzione si ha l'acido debole e il sale che contiene la base coniugata dell'acido debole, siamo in presenza di una soluzione tampone.

Si formano 0,016 moli di sale NaA e restano $0,020 - 0,016 = 0,004$ moli di HA.

Il calcolo del pH si effettua con l'espressione valida per le soluzioni tampone:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_{\text{HA}}}$$

e dato che il volume della soluzione in cui si trovano le moli di sale e di acido è lo stesso

$$\text{si può scrivere } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_s}{n_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = -\log(9,92 \cdot 10^{-6}) + \log \frac{0,016}{0,004} = 5,6$$

5b) Una base monoprotica B in concentrazione 0,08M ha $\alpha = 0,011$. Calcolare il pH di una soluzione 0,05 M in B e 0,05 M in HCl.

(pH = 5,15)

6b) Una soluzione 0,35 M di un acido debole HA ha una costante di dissociazione $K_a = 1,3 \cdot 10^{-6}$. A 0,250 litri di questa sono aggiunti 0,125 litri di una soluzione 0,15 M di NaOH. Calcolare il pH prima dell'aggiunta di NaOH e dopo l'aggiunta di NaOH.

(pH = 3,17; pH = 5,33)

Esercizi su equilibri di solubilità

1b) Il solfato di bario, BaSO_4 (p.f. 233,4), si scioglie in acqua, a 25°C nella quantità di 3,06 mg ogni 340 ml di soluzione. Si calcoli il prodotto di solubilità.

Il solfato di bario è un sale poco solubile che dà luogo al seguente equilibrio:



La solubilità di questo sale a 25°C sarà:

$$n_{\text{BaSO}_4} = \frac{0,00306\text{g}}{233,4\text{g/mol}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{moli}$$

$$\text{quindi la solubilità è } S = \frac{1,31 \cdot 10^{-5} \text{mol}}{0,34\text{l}} = 3,86 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = S \cdot S = (3,86 \cdot 10^{-5})^2 = 1,48 \cdot 10^{-9}$$

2b) Calcolare il valore massimo di pH perché possano passare totalmente in soluzione 1,2 g di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (p.f. 57,1) posti in 200 ml di acqua. K_{ps} di $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 5,5 \cdot 10^{-6}$

L'idrossido di calcio è un composto poco solubile come vediamo dal suo prodotto di solubilità:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{+2}][\text{OH}^-]^2 = 5,5 \cdot 10^{-6}$$

Calcoliamo il numero di moli dell'idrossido:

$$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{1,2\text{g}}{57,1\text{g/mol}} = 0,021 \text{moli}$$

Nell'ipotesi di una dissoluzione completa del composto si un numero di moli di Ca^{+2} uguale al numero di moli di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quindi la concentrazione degli ioni Ca^{+2} è uguale a:

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{0,021 \text{mol}}{0,2\text{l}} = 0,105 \text{mol/l}$$

La concentrazione massima possibile per gli ioni OH^- in questa soluzione è data dal prodotto di solubilità. Si ha quindi:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ca}^{+2}]}} = \sqrt{\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{0,105}} = 5,24 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}$$

$$\text{pOH} = -\log(5,24 \cdot 10^{-5}) = 4,28 \quad \text{pH} = 14 - 4,28 = 9,72$$