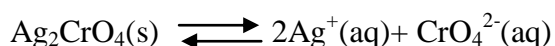


Esercitazione 13 dell'11/12/202_SQUADRA 2

1) La solubilità dell' Ag_2CrO_4 è 2.17×10^{-2} g/L a 25°C . Calcolare il valore del prodotto di solubilità del sale a questa temperatura.

R: Il prodotto di solubilità (K_{ps}) è la costante di equilibrio che regola la dissoluzione dei sali. L'espressione della K_{ps} dipende, quindi, dall'equilibrio di dissociazione. Nel nostro caso



quindi K_{ps} sarà

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

Le concentrazioni di Ag^+ e CrO_4^{2-} sono correlati alla solubilità (in mol/L) del sale dal loro rapporto stechiometrico. Nello specifico $[\text{Ag}^+] = 2S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ e $[\text{CrO}_4^{2-}] = S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

Trasformiamo la solubilità da g/L a mol/L dividendo per la MM(Ag_2CrO_4)

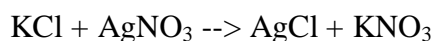
$$S(\text{mol/L}) = 2.17 \times 10^{-2} \text{ g/L} / 331.73 \text{ g/mol} = 6.54 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Calcoliamo K_{ps}

$$K_{ps} = (2 \times 6.54 \times 10^{-5})^2 \times (6.54 \times 10^{-5}) = 1.12 \times 10^{-12}$$

2) 300 mL di una soluzione 0.35 M di KCl e 500 mL di una soluzione 0.20 M di AgNO_3 vengono miscelati alla temperatura di 25°C . Determinare se si forma del precipitato, noto che K_{ps} di $\text{AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$. Determinare, inoltre, la concentrazione degli ioni K^+ e Ag^+ rimasti in soluzione al termine del miscelamento.

R: Il problema indica che vengono miscelati due sali, che daranno luogo quindi alla seguente reazione di scambio



L'equilibrio di solubilità sul quale dobbiamo porre la nostra attenzione sarà quindi



regolato dalla $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Per determinare se si formerà del precipitato dobbiamo quindi valutare il quoziente di solubilità, che avrà la stessa espressione del prodotto di solubilità ma, come in questo caso, fuori dalle condizioni

di equilibrio. Calcoliamo, quindi, la concentrazione degli ioni Ag^+ e Cl^- in soluzione. Considerando che KCl e AgNO_3 danno idrolisi completa, il n di moli di Cl^- e di Ag^+ saranno, rispettivamente, pari al n di moli di KCl e di AgNO_3 .

$$n\text{Ag}^+ = n\text{AgNO}_3 = 0.2 \text{ mol/L} \times 0.5 \text{ L} = 0.1 \text{ mol}$$

$$n\text{Cl}^- = n\text{KCl} = 0.35 \text{ mol/L} \times 0.3 \text{ L} = 0.105 \text{ mol}$$

Calcoliamo le concentrazioni molari dei due ioni fuori dalla condizione di equilibrio, dividendo per il volume totale.

$$[\text{Ag}^+] = 0.1 \text{ mol} / (0.5 + 0.3) \text{ L} = 0.125 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.105 \text{ mol} / (0.5 + 0.3) \text{ L} = 0.131 \text{ M}$$

Calcoliamo Q_{ps} , per poterlo confrontare con il valore di K_{ps}

$$Q_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0.125 \times 0.131 = 0.0164$$

$Q_{ps} > K_{ps}$ L'equilibrio sarà spostato verso i reagenti (AgCl(s)), quindi ci sarà del precipitato.

Il problema ci chiede inoltre di determinare la concentrazione di K^+ e di Ag^+ al termine del miscelamento. La concentrazione di Ag^+ in soluzione sarà pari alla solubilità di AgCl , quindi

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

la concentrazione di K^+ , invece, sarà pari alla concentrazione di KNO_3 (e quindi di KCl), essendo questo un sale completamente dissociato

$$[\text{K}^+] = n\text{K}^+ / V_{\text{tot}} = n\text{KCl} / V_{\text{tot}} = 0.105 \text{ mol} / 0.8 \text{ L} = 0.131 \text{ M}$$

3) Calcolare il pH delle seguenti soluzioni:

a) 7 ml di HClO_4 0.63 M + 20 ml di HCl 0.2M

b) 50 ml di KOH 0.002 M + 250 mg di Ca(OH)_2 solido (trascurare l'incremento di volume dovuto all'aggiunta del solido)

c) 30 ml di HCl 0.7 M + 180 ml di NaOH 0.1 M

a) Nel punto a) stiamo miscelando due acidi forti, completamente dissociati. Per ciascuno dei due acidi, il n di moli di H^+ sarà uguale al n di moli di acido.

$$n\text{H}^+(\text{HClO}_4) = 0.007 \text{ L} \times 0.63 \text{ mol/L} = 4.41 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$nH^+(HCl) = 0.02 \text{ L} \times 0.2 \text{ mol/L} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La concentrazione molare finale di H^+ sarà quindi data dalla somma delle moli di H^+ provenienti da $HClO_4$ e da HCl , divisa per il volume totale.

$$[H^+]_{tot} = (4 \times 10^{-3} + 4.41 \times 10^{-3}) \text{ mol} / (0.02 + 0.007) \text{ L} = 0.31 \text{ M}$$

Noto che $pH = -\log[H^+]$

$$pH = -\log 0.31 = 0.5$$

b) La soluzione b) è composta da due basi forti, KOH e $Ca(OH)_2$. Il n di moli totali di OH^- sarà quindi dato dalla somma del n di moli di OH^- provenienti da KOH e da quelle date dalla dissociazione di $Ca(OH)_2$.

$$nOH^-(KOH) = nKOH = 0.002 \text{ mol/L} \times 0.05 \text{ L} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$nOH^-(Ca(OH)_2) = 2 \times Ca(OH)_2 = 0.250 \text{ g} / 74 \text{ g/mol} = 6.76 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$[OH^-]$ totale sarà data dalla somma di $nOH^-(KOH)$ e $nOH^-(Ca(OH)_2)$, diviso per il volume della soluzione.

$$[OH^-]_{tot} = (6.76 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-4}) \text{ mol} / 0.05 \text{ L} = 0.137 \text{ M}$$

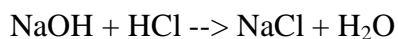
Dalla concentrazione di OH^- determiniamo il pOH della soluzione, pari a $-\log[OH^-]$

$$pOH = -\log 0.137 = 0.86$$

Dato che $pH + pOH = 14$, pH sarà $14 - pOH$

$$pH = 14 - 0.86 = 13.14$$

c) La soluzione del punto c) deriva dalla reazione di un acido forte con una base forte, che daranno luogo ad una neutralizzazione.



Il pH dipenderà dalla concentrazione molare della specie in eccesso. Calcoliamo il n di moli di $NaOH$ e di HCl .

$$nNaOH = 0.1 \text{ mol/L} \times 0.180 \text{ L} = 0.0180 \text{ mol}$$

$$nHCl = 0.7 \text{ mol/L} \times 0.030 \text{ L} = 0.021 \text{ mol}$$

Dato che il rapporto stechiometrico tra NaOH ed HCl è 1:1, NaOH sarà il reagente limitante della reazione e si esaurirà completamente. Rimarranno solo

$$n_{\text{HCl}}^{\text{eccesso}} = 0.021 - 0.018 = 0.003 \text{ mol}$$

Essendo HCl un acido forte (e quindi completamente dissociato) la concentrazione molare di H^+ al termine del miscelamento sarà uguale alla concentrazione molare finale di HCl, data dal rapporto tra il $n_{\text{HCl}}^{\text{eccesso}}$ ed il volume totale della soluzione

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = n_{\text{HCl}}^{\text{eccesso}} / V_{\text{tot}} = 0.003 \text{ mol} / 0.210 \text{ L} = 0.014 \text{ M}$$

Calcoliamo, infine, il pH.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 0.014 = 1.85$$

4) Calcolare quanti grammi di NaOH solido è necessario pesare per preparare 500 ml di soluzione a pH 11.50.

R: NaOH è una base forte e quindi completamente dissociata in Na^+ ed OH^- . Ne consegue, quindi, che la $[\text{OH}^-]$ sarà pari alla concentrazione molare di NaOH. Dal pOH della soluzione possiamo ricavare la concentrazione di OH^- .

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{14-\text{pH}} = 10^{14-11.5} = 3.163 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Calcoliamo il n di moli di OH^- (e quindi di NaOH), noto il volume e la concentrazione molare.

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{NaOH}} = 0.5 \times 3.163 \times 10^{-3} \text{ M} = 1.581 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Moltiplicando per la MM(NaOH) otterremo infine i g di NaOH necessari per ottenere una soluzione a pH 11.5

$$g_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \times \text{MM}(\text{NaOH}) = 1.581 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 0.0632 \text{ g}$$

5) Calcolare il volume di una soluzione 11.3 M di HCl che occorre diluire con acqua per preparare 1.00 dm^3 di una soluzione a pH 1.50.

R: Per prima cosa determineremo la concentrazione molare di HCl della soluzione finale. Essendo HCl un acido forte, infatti, la sua concentrazione molare è pari a quella degli ioni H^+ .

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.5} = 0.03162 \text{ M}$$

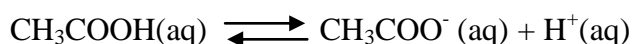
Applichiamo la formula delle diluizioni, che dice che

$$M1 \times V1 = M2 \times V2 \quad (\text{NB NON E' UNA PROPORZIONE! SI TRATTA DI PRODOTTI!})$$

$$V1 = M2 \times V2 / M1 = 0.03162 \times 1 / 11.3 = 0.00280 \text{ L} = 2.8 \text{ mL}$$

6) Scrivere l'equilibrio di dissociazione in soluzione acquosa dell'acido acetico (CH_3COOH) e la corrispondente espressione della K_a . Si tratta di un acido debole o forte? Calcolare il pH e il pOH di una soluzione 0.32 M di acido acetico. ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

R: L'acido acetico è un acido debole e quindi, a differenza degli acidi forti, non è completamente dissociato. La sua dissociazione è regolata da una costante di equilibrio che prende il nome di costante di dissociazione acida. La costante di dissociazione acida sarà relativa al seguente equilibrio.



ed avrà formula

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Trattiamo la reazione in oggetto come un normale equilibrio. All'istante iniziale, la concentrazione molare di CH_3COOH sarà pari a 0.32 M. Al raggiungimento dell'equilibrio, invece, le specie saranno così distribuite



inizio	0.32	0	0
equil.	$0.32 - x$	x	x

Avremo quindi $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$ e $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.32 - x$

K_a avrà quindi la seguente forma:

$$K_a = [\text{H}^+]^2 / ([\text{CH}_3\text{COOH}] - [\text{H}^+])$$

In prima approssimazione possiamo considerare che, essendo l'acido acetico poco dissociato, la quantità $[\text{CH}_3\text{COOH}] - [\text{H}^+] \sim C_a$, dove C_a è la concentrazione iniziale dell'acido.

K_a risulterà quindi approssimata a

$$K_a = [\text{H}^+]^2 / C_a$$

Noti i valori di K_a e di C_a , possiamo quindi calcolare la concentrazione degli ioni H^+ e, di conseguenza, il pH e pOH della soluzione.

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times C_a} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.32} = 2.40 \times 10^{-3} \text{ M}$$

N.B L'approssimazione risulta vera quando $[H^+] < 5\% C_a$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log 2.40 \times 10^{-3} = 2.62 \quad \text{pOH} = 14 - 2.62 = 11.38$$

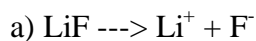
Se volessimo considerare una rigorosa risoluzione matematica, dovremmo risolvere l'equazione di secondo grado relativa alla K_a , ottenendo la seguente equazione finale

$$x^2 + 1.8 \times 10^{-5} x - 5.76 \times 10^{-6}$$

che dà come unico risultato plausibile $x = 2.39 \times 10^{-3}$, praticamente identico a quello ottenuto considerando valida l'approssimazione.

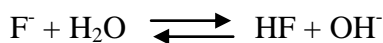
7) Stabilire se i seguenti sali danno origine a idrolisi acida, basica o neutra: LiF, NH_4Cl , $HCOONa$, $Mg(NO_3)_2$, Na_2CO_3

R: Per stabilire a che tipo di idrolisi danno origine dei sali, bisogna per prima cosa operarne la dissociazione acquosa.

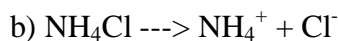


Tra i due ioni risultanti si sceglie l'acido o la base più forte, che reagirà con l'acqua per dar luogo alla reazione di idrolisi. In linea di principio, l'acido coniugato di una base forte è un acido debole (e viceversa) e la base coniugata di un acido forte è una base debole (e viceversa).

In questo caso possiamo considerare Li^+ come se fosse l'acido coniugato di $LiOH$, base forte e, di conseguenza, acido coniugato debole. F^- , invece, è la base coniugata dell'acido fluoridrico (HF), acido debole. E' F^- , quindi, la specie più "forte" in soluzione e reagirà con H_2O .

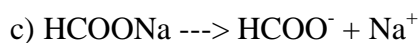


L'acidità è regolata dalla specie più forte che si genera dall'equilibrio di idrolisi. In questo caso la specie più forte che si genera è OH^- e si tratterà, quindi, di un'idrolisi basica.



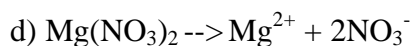
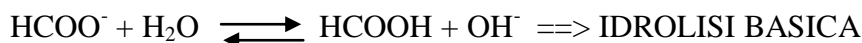
Cl^- è la base coniugata di HCl (acido forte) \Rightarrow BASE DEBOLE

NH_4^+ è l'acido coniugato di NH_3 (base debole) \Rightarrow ACIDO FORTE



Na^+ = "Acido coniugato" di una base forte (NaOH) = "Base debole"

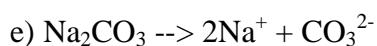
HCOO^- = base coniugata di un acido debole = base forte



Mg^{2+} = "Acido coniugato" di una base forte ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) \Rightarrow "ACIDO DEBOLE"

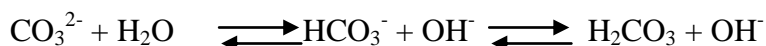
NO_3^- = Base coniugata di un acido forte (HNO_3) \Rightarrow BASE DEBOLE

IDROLISI NEUTRA!



Na^+ = "Acido coniugato" di una base forte (NaOH) \Rightarrow "ACIDO DEBOLE"

CO_3^{2-} = Base coniugata di un acido debole (H_2CO_3) \Rightarrow Base forte



8) Quanti grammi di NaCN debbono essere sciolti in 100 cm^3 di una soluzione in modo tale che il pH sia uguale a quello di una soluzione 0.250 M di NH_3 ? ($K_a \text{ HCN} = 4.0 \times 10^{-10}$; $K_b \text{ NH}_3 = 1.85 \times 10^{-5}$).

R: NaCN è un sale che dà idrolisi basica. Per i sali che danno idrolisi basica

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}} x C_s$$
 Dove K_w è la costante di autoprotolisi dell'acqua (10^{-14}), K_a è la costante di dissociazione acida dell'acido coniugato della specie che dà idrolisi e C_s è la concentrazione molare del sale.

Dal testo del problema sappiamo che la soluzione di NaCN dovrà avere lo stesso pH (e quindi anche lo stesso pOH) di una soluzione 0.25 M di NH_3 , base debole.

Considerando NH_3 come base debole (e quindi poco dissociata), possiamo calcolare la concentrazione degli ioni OH^- come segue

$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$ dove K_b è la costante di dissociazione basica dell'ammoniaca e C_b è la concentrazione iniziale della base,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.25} = 2.15 \times 10^{-3} \text{ M } (<5\% C_b, \text{ IPOTESI VERIFICATA})$$

Ricaviamo C_s dalla formula inversa prima illustrata

$$C_s = [\text{OH}^-]^2 \times K_a / K_w = (2.15 \times 10^{-3})^2 \times 4 \times 10^{-10} / 1 \times 10^{-14} = 0.1849 \text{ M}$$

Ricaviamo il n di moli di NaCN, nota la concentrazione molare della soluzione ed il volume che dobbiamo prepararne.

$$n_{\text{NaCN}} = 0.1849 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} = 0.01849 \text{ mol}$$

Moltiplicando per la MM(NaCN), infine, otteniamo i grammi.

$$m(\text{g})_{\text{NaCN}} = 0.01849 \text{ mol} \times 49 \text{ g/mol} = 0.906 \text{ g}$$

ESERCIZIO ACIDI DILUITI

1) Calcolare il pH di una soluzione di HNO_3 10^{-8} M e di una soluzione di acido acetico $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ di acido acetico ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

HNO_3

L'acido cloridrico (HNO_3) è un acido forte ed, in quanto tale, completamente dissociato. La concentrazione molare degli ioni H^+ è quindi uguale alla concentrazione molare dell'acido.

Calcolando il pH, però, ci rendiamo conto che

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(10^{-8}) = 8$$

Un pH maggiore di 7 per un acido è un controsenso ed, in questo caso, non possiamo quindi trascurare la concentrazione degli ioni H^+ che derivano dalla dissociazione dell'acqua.



Gli H^+ che derivano dalla dissociazione dell'acido si comportano come una sorta di perturbazione dell'equilibrio di autoproteolisi dell'acqua, regolato a 25°C da $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

In soluzione, all'equilibrio, avremo quindi

$$[\text{H}^+] = x + 1 \times 10^{-7} \quad \text{e} \quad [\text{OH}^-] = x$$

Ricordandoci che K_w non cambierà, in quanto essendo una costante di equilibrio il suo valore sarà solo condizionato dalla temperatura, possiamo impostare l'equazione

$$K_w = 10^{-14} = (x + 1 \times 10^{-8})(x)$$

Risolvendo l'equazione otteniamo

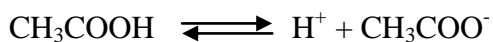
$$x = 9.51 \times 10^{-8} \quad \text{e quindi} \quad [\text{H}^+] = 9.51 \times 10^{-8} + 1 \times 10^{-8} = 1.0512 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.0512 \times 10^{-7}) = 6.98$$

CH₃COOH

Una situazione analoga si presenta per acidi deboli diluiti ($C < 10^{-7}$ e $K_a > 10^{-7}$), come una soluzione 5×10^{-8} M di acido acetico

Consideriamo l'equilibrio di dissociazione dell'acido acetico



la cui costante di equilibrio sarà descritta dall'espressione

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Noto che all'equilibrio $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ e $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - [\text{H}^+]$, l'espressione della K_a diventa

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{(C_a - [\text{H}^+])}$$

Noto il valore di K_a , risolviamo l'equazione di secondo grado che otteniamo dall'espressione della K_a

$$[\text{H}^+]^2 + 1.8 \times 10^{-5}[\text{H}^+] + 9 \times 10^{-13} \implies [\text{H}^+] = 4.99 \times 10^{-8} \text{ M, che corrisponde ad un pH} > 7.$$

Dobbiamo, come prima, considerare l'equilibrio di autoproteolisi dell'acqua, "disturbato" dalla presenza dell'acido acetico.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (x + 4.99 \times 10^{-8})(x) = 10^{-14}$$

Dalla risoluzione di questa equazione di secondo grado otteniamo $x = 7.81 \times 10^{-8}$ e, di conseguenza, $[\text{H}^+] = 7.81 \times 10^{-8} + 4.99 \times 10^{-8} = 1.28 \times 10^{-7} \text{ M}$

che corrisponderà ad un $\text{pH} = 6.89$