



**POLITECNICO**  
MILANO 1863

# *Corsa di Chimica Generale*

Ing. Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

## *Esercitazione 8 – A.A. 2024/2025*

## ✦ *Esercizio 1 – Acidi Forti*

Calcolare il pH di una soluzione  $1 \cdot 10^{-4}$  M di HCl.

### **SOLUZIONE**

Per definizione il pH è:

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

Si tratta di un acido forte, ossia un acido che in acqua si ionizza completamente secondo la reazione:



In tal caso il pH è pari, semplicemente, al logaritmo negativo della concentrazione iniziale dell'acido, trascurando la quantità di ioni  $\text{H}^+$  derivante autoprotolisi dell'  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$\text{pH} = -\log[\text{Ca}] = 4$$

Tale approssimazione è valida solo per soluzioni con concentrazione maggiore o uguale a  $10^{-6}\text{M}$ .

**Es. HCl  $1 \cdot 10^{-9}$ : pH approssimato=9 PARADOSSO!**





## ✦ *Esercizio 2 – Acido Debole*

Calcolare A) il pH di una soluzione contenente 1 mole di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$  a  $T=25^\circ \text{C}$ ) in 1 L di soluzione e B) la frazione dissociata all'equilibrio.

### **SOLUZIONE**

L'acido acetico è un acido debole, quindi non completamente ionizzato in acqua.



A) Per il calcolo del pH si usa l'equazione approssimata:

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

In questi caso  $C_a=1\text{M}$  (infatti abbiamo 1 mole in 1 litro di soluzione). Risolvendo l'equazione si ottiene un  $\text{pH} = 2.38$ .



## ✦ Esercizio 2 – Acido Debole

B)

	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
Inizio	1	-	-
Equilibrio	1-x	x	x

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

$$K_a = x^2/(1-x)$$

Si trascura x al denominatore rispetto ad 1, dunque x è pari alla radice quadrata di  $K_a$ :

$$x = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4.20 \cdot 10^{-3}$$

Considerando il valore di x, trascurarlo rispetto a 1 diventa giustificato, inoltre l'approssimazione implicita nell'equazione usata al punto A) per il calcolo del pH di una soluzione di un acido debole, ossia il trascurare la quota di ioni idronio proveniente dall'acqua, risulta anch'essa giustificata.



### ✦ *Esercizio 3 - Acidità e struttura*

Considerare gli acidi  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_2$ , e dare una spiegazione per la diminuzione della forza acida nella serie.

#### **SOLUZIONE**

Poiché l'ossigeno è molto elettronegativo, ogni atomo di ossigeno tende ad attirare gli elettroni dal legame O-H, aumentando la tendenza che ha il protone a dissociarsi. Quanto più è grande il numero di gruppi elettron-attrattori in un ossiacido tanto più l'acido è forte.

Inoltre, gli anioni formati dalla dissociazione di ossiacidi, saranno più stabili all'aumentare del numero di strutture di risonanza che li rappresentano. Aumentando il numero di O nell'ossiacido, aumenta il numero di strutture di risonanza e quindi la stabilità dell'anione. La maggiore stabilità dell'anione ottenuto dalla ionizzazione degli ossiacidi favorisce la dissociazione dell'acido.



## ✦ *Esercizio 4 - Basi deboli*

Calcolare il pH di una soluzione 0.100 M della base debole etilammina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ).  
( $K_b = 6.41 \cdot 10^{-4}$  a  $t = 25^\circ\text{C}$ ).

### **SOLUZIONE**

Analogamente a quanto visto per gli acidi deboli, per il calcolo degli  $\text{OH}^-$  ci si avvale dell'equazione:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{CbK_b}$$

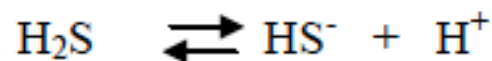
Sostituendo i valori dati in tale equazione si ha  $\text{pOH} = 2.1$ , quindi  $\text{pH} = 11.9$ .



## ✦ *Esercizio 5 - Acidi Poliprotici*

Calcolare la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$  in una soluzione 0.35 M di  $H_2S$  ( $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-13}$ ).

Esistono gli equilibri:



$$K_{a1} = 1.0 \cdot 10^{-7} = [H^+][HS^-] / [H_2S];$$

$$[H^+] = [HS^-] = (3.5 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 1.87 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{a2} = 1.2 \cdot 10^{-13} = [H^+][S^{2-}] / [HS^-]; \text{ poiché } [H^+] = [HS^-], [S^{2-}] = 1.2 \cdot 10^{-13}.$$



## ✦ *Esercizio 6 - Acidi Deboli*

Calcolare la concentrazione delle specie in una soluzione di  $\text{HNO}_2$   $5.32 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , la cui  $K_a$  è  $4.6 \cdot 10^{-4}$ .

### SOLUZIONE

Consideriamo la seguente reazione in soluzione:



L'acido nitroso non è un acido forte, dunque non è completamente dissociato in soluzione perciò possiamo scrivere la seguente tabella:

	$\text{HNO}_2$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{NO}_2^-$
inizio	$5.32 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	-	-
equilibrio	$5.32 \cdot 10^{-2} - x$	x	x





Possiamo quindi sostituire le concentrazioni nell'equazione della costante acida ottenendo:  $4.6 \cdot 10^{-4} = x^2 / (5.32 \cdot 10^{-2} - x)$ .

Poiché la concentrazione ( $5.32 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) è  $>10^{-3}$ , e la  $K_a$  ( $4.6 \cdot 10^{-4}$ ) è  $<10^{-3}$ , possiamo trascurare la  $x$  a denominatore.

quindi otteniamo che  $x = 5 \cdot 10^{-3}$

Se ora andiamo a calcolare la concentrazione all'equilibrio dell'acido nitroso indissociato, abbiamo  $(5.32 \cdot 10^{-2}) - (5 \cdot 10^{-3}) = 4.82 \cdot 10^{-2}$  ma questo risultato non è accettabile perché è troppo distante dalla concentrazione iniziale dell'acido (ricordiamo che la  $K_a$  è molto piccola quindi significa che l'acido è poco dissociato in soluzione).

Possiamo a questo punto risolvere l'equazione di secondo grado senza trascurare la  $x$  a denominatore, oppure possiamo utilizzare questo valore sostituendolo al denominatore dell'equazione precedente, ottenendo che  $4.6 \cdot 10^{-4} = x^2 / 4.82 \cdot 10^{-2}$  da cui  $x = 4.7 \cdot 10^{-3}$ .

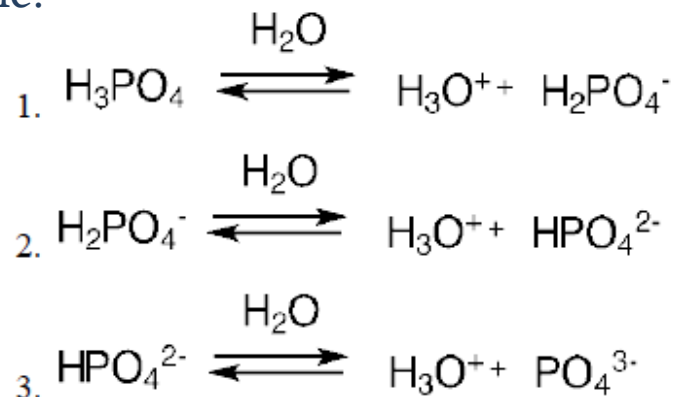


## ✦ *Esercizio 7 – Acidi Poliprotici*

Calcolare la concentrazione delle specie in una soluzione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.4M, sapendo che le sue costanti di dissociazione sono:  $K_{a1} 7.52 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} 6.23 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3} 2.2 \cdot 10^{-13}$ .

### **SOLUZIONE**

Poiché l'acido fosforico è un acido debole triprotico, dobbiamo considerare i tre seguenti equilibri in soluzione:



Per il primo equilibrio possiamo dunque scrivere la seguente tabella

	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{O}^{+}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$
inizio	0.4 M	-	-
equilibrio	0.4 -x	x	x



## ✦ *Esercizio 7 – Acidi Poliprotici*

Sostituendo nell'equazione della  $K_a$  otteniamo  $7.52 \cdot 10^{-3} = x^2 / (0.4 - x)$   
risolvendo l'equazione di secondo grado otteniamo  $x = 5.12 \cdot 10^{-2}$

Dunque  $[H_3PO_4] = 0.4 \text{ M} - 5.12 \cdot 10^{-2} = 0.349 \text{ M}$

e  $[H_3O^+] = [H_2PO_4^-] = 5.12 \cdot 10^{-2}$  questi però non sono i valori finali delle concentrazioni di queste due specie perché esse sono a loro volta coinvolte nei seguenti equilibri. usiamo però il valore dello ione diidrogeno fosfato nell'equilibrio 2 e scriviamo:

	$H_2PO_4^-$	$H_3O^+$	$HPO_4^{2-}$
inizio	$5.12 \cdot 10^{-2}$	$5.12 \cdot 10^{-2}$	-
equilibrio	$5.12 \cdot 10^{-2} - y$	$5.12 \cdot 10^{-2} + y$	$y$



## ✦ *Esercizio 7 – Acidi Poliprotici*

Possiamo anche in questo caso sostituire questi valori nell'equazione della  $K_a$  ottenendo  $6.23 \cdot 10^{-8} = [y \cdot (5.12 \cdot 10^{-2} + y)] / (5.12 \cdot 10^{-2} - y)$ .

Possiamo trascurare la  $y$  dentro le parentesi e ottenere  $y = 6.23 \cdot 10^{-8}$ .

Quindi effettivamente vediamo che  $[H_3O^+] = [H_2PO_4^-] = 5.12 \cdot 10^{-2}$  mentre usiamo il valore di  $y$  nel terzo equilibrio e scriviamo:

	$HPO_4^{2-}$	$H_3O^+$	$PO_4^{3-}$
inizio	$6.23 \cdot 10^{-8}$	$5.12 \cdot 10^{-2}$	-
equilibrio	$6.23 \cdot 10^{-8} - z$	$5.12 \cdot 10^{-2} + z$	$z$

da cui otteniamo che  $2.2 \cdot 10^{-13} = z(5.12 \cdot 10^{-2} + z) / (6.23 \cdot 10^{-8} - z)$ .

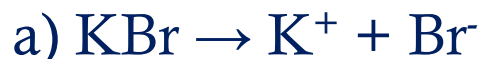
Trascurando la  $z$  dentro le parentesi otteniamo che  $z = [PO_4^{3-}] = 2.7 \cdot 10^{-19}$  e  $[HPO_4^{2-}] = 6.23 \cdot 10^{-8}$



## ✦ *Esercizio 8 – pH*

Prevedere quale sarà il pH di una soluzione acquosa contenente: a) KBr; b) NaCN; c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### **Soluzione**



$\text{K}^+$  e  $\text{Br}^-$  sono rispettivamente l'acido coniugato di una base forte (KOH) e la base coniugata di un acido forte (HBr). Non danno quindi reazione di idrolisi in acqua e la soluzione è neutra:  $\text{pH} = 7$



$\text{Na}^+$  non dà reazioni di idrolisi in acqua invece  $\text{CN}^-$  (essendo base coniugata di un acido debole, HCN) reagisce con acqua secondo la reazione:



Quindi:  $\text{pH} > 7$





## ✦ *Esercizio 8 – pH*



$\text{Cl}^-$  non dà reazioni di idrolisi in acqua, invece  $\text{NH}_4^+$  da idrolisi essendo l'acido coniugato di una base debole ( $\text{NH}_3$ ):



Quindi:  $\text{pH} < 7$



## ✦ Esercizio 9 – pH

A 32.8 mL di una soluzione di HCl concentrato (37% in peso,  $d = 1.19 \text{ g/mL}$ ) viene aggiunta acqua pura fino a raggiungere un volume di 1L. Calcolare il pH della soluzione risultante.

### SOLUZIONE

Calcoliamo la concentrazione molare dell'acido cloridrico concentrato considerando i grammi di HCl contenuti in 1L di soluzione e dividendo per il suo peso molecolare:

$$[1190 \text{ g/L} * 37\text{g} / 100\text{g}] / 36.461 \text{ g/mol} = 12.08\text{M}$$

Possiamo calcolare le moli di HCl:  $32.8 * 10^{-3} \text{ L} * 12.08 \text{ mol/L} = 0.396 \text{ mol}$

Quindi la concentrazione di HCl nella soluzione finale è:  $0.396 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0.396 \text{ M}$

Poiché l'acido cloridrico è un acido forte, completamente dissociato in acqua, risulta che  $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  quindi  $\text{pH} = -\log 0.396 = 0.402$ .



## ✦ *Esercizio 10 – Neutralizzazione*

40 mL di una soluzione di un acido monoprotico debole ( $K_a = 2.5 \cdot 10^{-6}$ ) vengono fatti reagire con una quantità stechiometrica di NaOH 0.02 M, pari a 125 mL.

- a) Che tipo di reazione avviene?
- b) Calcolare la concentrazione dell'acido nella soluzione iniziale.
- c) Calcolare il pH (considerare la reazione totalmente spostata verso destra).

### **Soluzione:**

- a) Avviene una reazione di neutralizzazione



A cui segue idrolisi di  $\text{A}^-$



- b) Mol acido utilizzate = mol NaOH =  $(0.125 \text{ L}) \cdot (0.02 \text{ mol/L}) = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $[\text{HA}] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0.04 \text{ L} = 0.0625 \text{ M}$

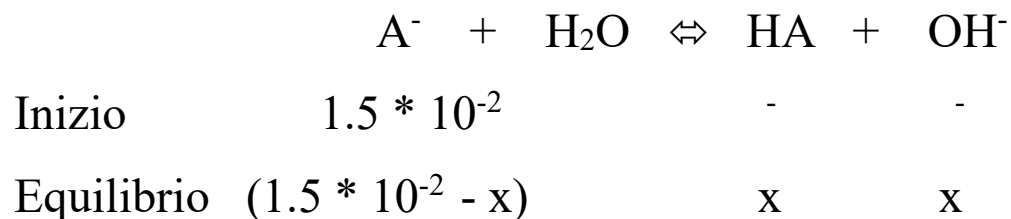
- c) Dato che la reazione è totalmente spostata verso destra

$$[\text{A}^-] = 2.5 \cdot 10^{-3} / (0.04 + 0.125) \text{ L} = 1.5 \cdot 10^{-2}$$

$\text{A}^-$  da reazione di idrolisi



## ✦ *Esercizio 10 – Neutralizzazione*



$$K_{\text{idrolisi}} = K_w / K_a = 10^{-14} / 2.5 * 10^{-6} = 4 * 10^{-9}$$

$$\text{Usando la formula: } K_b = x^2 / C_b \rightarrow x = (K_b * C_b)^{1/2}$$

$$[OH^-] = x = [(K_w / K_a) * c_i]^{1/2} = [K_i * c_i]^{1/2} = [4 * 10^{-9} * (1.5 * 10^{-2} - x)]^{1/2} [4 * 10^{-9} * 1.5 * 10^{-2}]^{1/2} = 7.75 * 10^{-6}$$

$$pOH = 5.11 \quad pH = 8.89$$



## ✦ *Esercizio 11 – Neutralizzazione*

Calcolare il pH che si ottiene se 10g di NaOH (MM = 40) reagiscono quantitativamente con 14.3 mL di CH<sub>3</sub>COOH (MM = 60.05; d = 1.05 g/mL) in 150 mL di acqua. ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ).

### **SOLUZIONE**

Si calcolano le moli di NaOH e si confrontano con le moli di acido aggiunte.

$$\text{Mol NaOH} = 10\text{g}/40 = 0.25 \text{ moli}$$

$$\text{Moli di acido acetico: } (14.03 \text{ mL} \times 1.05\text{g/mL}) / 60.05 \text{ g/mol} = 0.25 \text{ mol}$$

Si formano quindi 0.25 moli di CH<sub>3</sub>COONa che corrispondono ad una concentrazione di:  $0.25\text{moli} / 0.150\text{L} = 1.7\text{M}$



Poiché si tratta di un sale costituito da una base forte e da un acido debole, si ha che avviene:



$$K_i = K_w/K_a = x^2/(\text{Ca}-x)$$

$$\text{Quindi } x = [\text{OH}^-] = \sqrt{(5.56 \times 10^{-10} \times 1.7)} = 3.07 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 4.51$$

$$\text{pH} = 14 - 4.51 = 9.49$$



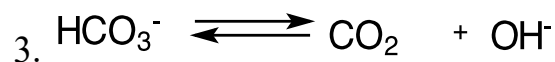
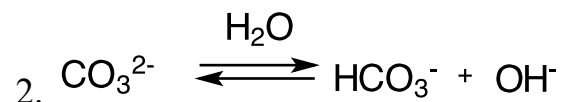
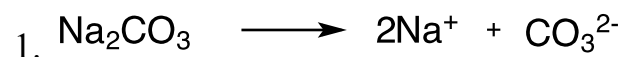


## ✦ *Esercizio 12 – Acidi e Basi da dissociazione di sali*

Calcolare la concentrazione delle specie e il pH in una soluzione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.16M, sapendo che le costanti di dissociazione per l'anidride carbonica sono:  $K_1$   $4.3 \cdot 10^{-7}$   $K_{a,2}$   $5.61 \cdot 10^{-11}$ .

### SOLUZIONE

Il carbonato di sodio è un elettrolita forte, completamente dissociato in soluzione, ma allo stesso tempo le specie nelle quali si dissocia vanno incontro ad altri equilibri di dissociazione. Si devono quindi prendere in considerazione le seguenti reazioni:



per il primo equilibrio possiamo dire che  $[\text{Na}^+] = 2 \cdot 0.16 = 0.32 \text{ M}$ .

Per il secondo equilibrio possiamo scrivere la seguente tabella:



## ✦ Esercizio 12 – Acidi e Basi da dissociazione di sali

	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{OH}^-$
inizio	0.160	-	-
equilibrio	$0.160-x$	$x$	$x$

la costante che regola il secondo equilibrio è l'inverso della  $K_2$  dell'anidride carbonica, quindi possiamo scrivere:

$K = K_w/K_2 = 1.78 \cdot 10^{-4} = x^2/0.160-x$  risolvendo l'equazione quadratica otteniamo che  $x = 5.25 \cdot 10^{-3} = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$  e che  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.160-x = 0.155$

analogamente possiamo scrivere per il terzo equilibrio la seguente tabella:

	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_2$	$\text{OH}^-$
inizio	$5.25 \cdot 10^{-3}$	-	$5.25 \cdot 10^{-3}$
equilibrio	$5.25 \cdot 10^{-3}-y$	$y$	$5.25 \cdot 10^{-3}+y$

anche in questo caso possiamo scrivere che

$K = K_w/K_1 = 2.33 \cdot 10^{-8} = x (5.25 \cdot 10^{-3}+y) / (5.25 \cdot 10^{-3}-y)$

trascurando le  $y$  dentro le parentesi otteniamo che  $y = [\text{CO}_2] = 2.33 \cdot 10^{-8}$

e infine possiamo risalire alla concentrazione degli ioni  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 1.9 \cdot 10^{-12}$



## ✦ *Esercizio 13 – Ione a Comune*

Calcolare la solubilità in g/L di  $\text{PbCl}_2$  ( $K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-5}$ ) in:

a)  $\text{H}_2\text{O}$  pura

b) In soluzione 0.1M di  $\text{NaCl}$  ( $K_{ps}=1.7 \cdot 10^{-6}$ )

### SVOLGIMENTO

Dall'equilibrio di solubilità



Si ha che  $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^{-}]^2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$

Calcoliamo la solubilità in  $\text{H}_2\text{O}$  pura:

All'equilibrio si ha:  $[\text{Pb}^{2+}] = S$  e  $[\text{Cl}^{-}] = 2S$

Quindi:  $K_s = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{L}^{-3}$

$$S = \sqrt[3]{\frac{1.7 \cdot 10^{-5} (\text{mol}^3 \text{l}^{-3})}{4}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

La solubilità in g/L sarà data da:  $S (\text{g/l}) = S (\text{mol l}^{-1}) \cdot \text{MM}_{\text{PbCl}_2} = 4.4 \text{ g L}^{-1}$



## ✦ *Esercizio 13 – Ione a Comune*

Calcoliamo la solubilità in una soluzione 0.1 M di NaCl:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S \quad \text{e} \quad [\text{Cl}^-] = 0.1 + 2S$$

$$\text{Quindi: } K_{ps} = S \cdot (0.1 + 2S)^2 = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{L}^{-3}$$

Tenendo presente che

$$(0.1 + 2S) \cong 0.1$$

$$\text{Si ha che } S = \frac{1.7 \cdot 10^{-6} (\text{mol}^3 \text{L}^{-3})}{0.1^2 (\text{mol L}^{-1})^2}$$

La solubilità in g/L sarà data da

$$S (\text{g/L}) = S (\text{mol L}^{-1}) \cdot \text{MM}_{\text{PbCl}_2} = 0.47 \text{ g L}^{-1}$$



## ✦ *Esercizio 14 – Miscela di Sali*

Una soluzione acquosa a 25 °C contiene ioni  $\text{Ba}^{++}$  e  $\text{Ca}^{++}$  ad una concentrazione 0.1M. Si aggiunge  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Qual è la massima concentrazione possibile in questa soluzione per gli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  affinché un metallo precipiti (parzialmente) come solfato lasciando l'altro (completamente) in soluzione?  $K_s \text{BaSO}_4 = 1.07 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_s \text{CaSO}_4 = 7.1 \cdot 10^{-5}$

### SVOLGIMENTO

#### SVOLGIMENTO.

La  $[\text{SO}_4^{2-}]$  massima affinché il solfato più solubile ( $\text{CaSO}_4$ ,  $K_s$  maggiore) resti tutto in soluzione è:  
 $K_s (\text{CaSO}_4) = 7.10 \cdot 10^{-5} = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 7.10 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$





## ✦ *Esercizio 15 – Miscela di sali*

Una soluzione acquosa a 25 °C contiene ioni  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Pb}^{++}$  ad una concentrazione 0.1M. Si aggiunge NaI. Qual è la massima concentrazione possibile in questa soluzione per gli ioni  $\text{I}^-$  affinché un metallo precipiti (parzialmente) come ioduro lasciando l'altro (completamente) in soluzione?  $K_s \text{ AgI} = 8.5 \cdot 10^{-17}$  ;  $K_s \text{ PbI}_2 = 8.5 \cdot 10^{-9}$

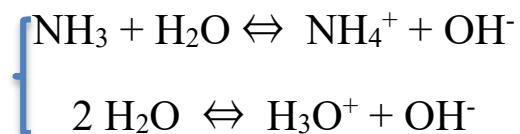
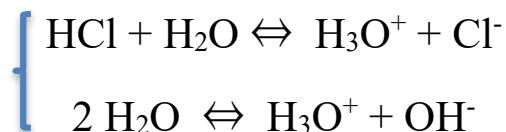
### SVOLGIMENTO.

La  $[\text{I}^-]$  massima affinché lo ioduro più **solubile ( $\text{PbI}_2$ ,  $K_s$  maggiore)** resti tutto in soluzione è:  
 $K_s (\text{PbI}_2) = 8.5 \cdot 10^{-9} = [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{Pb}^{++}] = [\text{I}^-]^2 \cdot 0.1$ ;  $[\text{I}^-] = (8.5 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 2.91 \cdot 10^{-4}$ .



## ✦ *Esercizio 16 – Acido Forte + Base Debole*

A 500 ml di una soluzione 0.20M di HCl vengono aggiunti 500 ml di una soluzione 0.20M di NH<sub>3</sub>. Calcolare il pH della soluzione risultante (K<sub>b</sub> NH<sub>3</sub> = 1.75\*10<sup>-5</sup> mol\*l<sup>-1</sup>). Nelle due soluzioni, prima del mescolamento, sono presenti i seguenti equilibri:



Quando le due soluzioni vengono mescolate avviene la reazione tra la base NH<sub>3</sub> e l'acido H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>:



In 500 ml di HCl 0.20 sono contenute 0.10 moli di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; in 500 ml di NH<sub>3</sub> 0.20 M sono contenute 0.10 moli di NH<sub>3</sub>. Se la reazione 1 fosse completa si formerebbero 0.10 moli di NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in 1 l di soluzione. Tuttavia la reazione non è completa in quanto lo ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> si idrolizza secondo la reazione inversa



## ✦ *Esercizio 16 – Acido Forte + Base Debole*



Il pH della soluzione risultante è facilmente calcolabile poiché risulta uguale a quello di una soluzione di  $\text{NH}_4^+$  0.10 M che idrolizza secondo la 2.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i * c_i} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b}} * c_s$$

Da cui sostituendo i valori

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1*10^{-14} (\text{mol}^2 \text{l}^{-2}) * 0.1 (\text{mol l}^{-1})}{1.75*10^{-5} (\text{mol l}^{-1})}} = 7.6*10^{-6} (\text{mol l}^{-1})$$

Da cui

$$\text{pH} = -\log (7.6*10^{-6}) = 5.12$$



## ★ Esercizio 17 – Ione comune

### TESTO.

Calcolare la solubilità di AgBr ( $K_s = 7.7 \times 10^{-13} \text{ (mol / L)}^2$ ) in acqua pura e in un litro di soluzione 0.1 M di HBr.

### SVOLGIMENTO.

Sciogliendosi in acqua pura il sale si dissocia:  $\text{AgBr} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = (\text{Solubilità di Ag}^+)^2$$

$$\text{Solubilità di AgBr} = (K_s)^{1/2} = 8.77 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Sciogliendosi in soluzione acquosa di HBr, AgBr dissocia, ma la dissociazione regredisce rispetto all'acqua pura per effetto dello ione a comune:



$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \text{solubilità di AgBr} = S$$

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + 0.1$$

$$K_s = S \cdot (S + 0.1) \approx S \times 0.1$$

$$\text{Solubilità di AgBr} = (K_s / 0.1) = 7.7 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$



## ✦ *Esercizio 18 – Soluzioni Tampone*

Una soluzione tampone può essere preparata aggiungendo, ad una soluzione di un acido debole, una quantità di NaOH in difetto. La reazione produce la base coniugata dell'acido e lascia una quantità di acido in soluzione. Qual è il pH di un tampone acido acetico/acetato di sodio che risulta dall'aggiunta di 25.0 mL di NaOH 0.050 M a 25.0 mL di  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  0.10 M? ( $K_a$  per l'acido acetico =  $1.8 \times 10^{-5}$ ).

### SVOLGIMENTO

Primo, calcolare le quantità di NaOH e acido acetico utilizzate nella reazione.

$$\text{Mol NaOH} = 0.05 \text{ mol/L} * 0,025 \text{ L} = 1.25 * 10^{-3}$$

$$\text{Mol CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.1 \text{ mol/l} * 0,025 \text{ L} = 2.5 * 10^{-3}$$

Utilizzare i principi della stechiometria per calcolare le quantità di reagenti e prodotti dopo la reazione. Il reagente limitante è NaOH, quindi un po' di  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  rimane insieme al prodotto,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ .





## ✦ Esercizio 18 – Soluzioni Tampone

Equazione	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	+	OH <sup>-</sup>	⇌	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O
Iniziale (mol)	0.00250		0.00125		0		
Cambiamento (mol)	-0.00125		-0.00125		+0.00125		
Dopo rxn (mol)	0.00125		0		0.00125		

Determinare le concentrazioni di acido acetico e ione acetato dopo la reazione. Si noti che il volume totale della soluzione dopo la reazione è 50.0 mL o 0.0500 L.

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{1.25 \times 10^{-3} \text{ mol CH}_3\text{CO}_2\text{H}}{0.0500 \text{ L}} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Poiché la quantità di acido acetico rimanente è uguale alla quantità di ione acetato prodotto, si ha

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 2.50 \times 10^{-2} \text{ M}$$



## ✦ Esercizio 18 – Soluzioni Tampone

Equilibrio	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	+	H <sub>2</sub> O	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Iniziale (M)	0.0250				0		0.0250
Cambiamento (M)	-x				+x		+x
Equilibrio (M)	(0.0250 - x)				x		(0.0250 + x)

Sostituendo le concentrazioni nell'espressione della costante di equilibrio, si ha

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(x)(0.0250 + x)}{0.0250 - x}$$

Il valore di x sarà molto piccolo rispetto a 0.0250, quindi è possibile utilizzare l' "espressione approssimata" per trovare x, la concentrazione dello ione idrossonio.



## ✦ *Esercizio 18 – Soluzioni Tampone*

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(x)(0.0250)}{0.0250}$$

$$x = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$



## ✦ *Esercizio 19 – Soluzioni Tampone*

Acido benzoico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ , 2.00 g) e benzoato di sodio ( $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ , 2.00 g) vengono sciolti in acqua fino a ottenere 1.00 L di soluzione. Calcolare il pH della soluzione, usando l'equazione di Henderson-Hasselbalch.

### SVOLGIMENTO

$K_a$  per l'acido benzoico è  $6.3 \times 10^{-5}$ .

Quindi,  $\text{p}K_a = -\log(6.3 \times 10^{-5}) = 4.201$

Poi, si ha bisogno delle concentrazioni dell'acido (acido benzoico) e della sua base coniugata (ione benzoato).

$$2.00 \text{ g di acido benzoico} \left( \frac{1 \text{ mol}}{122.1 \text{ g}} \right) = 0.01638 \text{ mol di acido benzoico}$$

$$2.00 \text{ g di benzoato di sodio} \left( \frac{1 \text{ mol}}{144.1 \text{ g}} \right) = 0.01388 \text{ mol di benzoato di sodio}$$



## ✦ *Esercizio 19 – Soluzioni Tampone*

Poiché il volume della soluzione è 1.00 L, le concentrazioni sono [acido benzoico] = 0.01638 M e [benzoato di sodio] = 0.01388 M. Pertanto, si avrà:

$$\text{pH} = 4.201 + \log \frac{0.01388}{0.01638} = 4.201 + \log(0.8473) = 4.13$$

Si noti che il pH è inferiore al pKa poiché la concentrazione dell'acido è maggiore della concentrazione della base coniugata (e così il rapporto di base coniugata rispetto alla concentrazione dell'acido è minore di 1).

**NB:  $\text{pH} = \text{pKa} - \log [\text{acido}]/[\text{sale}]$  o  $\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{sale}]/[\text{acido}]$**



## ✦ *Esercizio 20 – Soluzioni Tampone*

Si vuole preparare 1.0 L di soluzione tampone a pH 4.30. Di seguito viene riportata

Acido	Base coniugata	$K_a$	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$6.2 \times 10^{-8}$	7.21
$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$4.8 \times 10^{-11}$	10.32

Quale combinazione dovrebbe essere scelta e quale dovrebbe essere il rapporto di acido rispetto alla base coniugata?

### SVOLGIMENTO

$$\text{pH} = 4.30, \text{ quindi } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4.30} = 5.01 \times 10^{-5} \text{ M}$$





## ✦ Esercizio 20 – Soluzioni Tampone

Degli acidi dati, solo l'acido acetico ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ha un valore di  $K_a$  vicino al valore di  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  desiderato (oppure un valore di  $\text{p}K_a$  vicino al  $\text{pH}$  di 4.30). A questo punto si deve solo regolare il rapporto  $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  per ottenere la concentrazione voluta dello ione idrossonio.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.01 \times 10^{-5} \text{ M} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} (1.8 \times 10^{-5})$$

Riadattare questa equazione per trovare il rapporto  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ .

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{5.01 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{2.8 \text{ mol di acido/L}}{1.0 \text{ mol di base/L}}$$

Pertanto, se si aggiungono 0.28 mol di acido acetico e 0.10 mol di acetato di sodio (o qualunque altra coppia di valori di quantità molari nel rapporto 2.8/1) a una quantità di acqua sufficiente per preparare 1.0 L di soluzione, la soluzione tampone avrà un  $\text{pH}$  di 4.30.



## ✦ *Esercizio 21 – Soluzioni Tampone*

Qual è la variazione di pH quando 1.0 mL di HCl 1.00 M viene aggiunto a (1) 1.000 L di acqua pura e a (2) 1.000 L di tampone acido acetico/acetato di sodio, con  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.700 \text{ M}$  e  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.600 \text{ M}$ ? (Il pH di questo tampone acido acetico/ione acetato è 4.68).

### SVOLGIMENTO

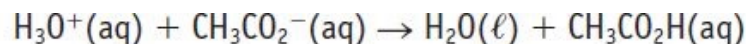
Parte 1: Aggiunta di acido all'acqua pura

1.0 mL di HCl 1.00 M rappresenta 0.0010 mol di acido. Se questo è aggiunto a 1.000 L di acqua pura, la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  dell'acqua varia da  $10^{-7}$  a quasi  $10^{-3}$ ,





## ✦ *Esercizio 21 – Soluzioni Tampone*



	$\text{H}_3\text{O}^+$ da HCl aggiunto	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ dal tampone	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dal tampone
Quantità iniziale di acido o base ( $\text{mol} = c \times V$ )	0.00100	0.600	0.700
Cambiamento (mol)	-0.00100	-0.00100	+0.00100
Dopo la reazione (mol)	0	0.599	0.701
Concentrazioni dopo la reazione ( $c = \text{mol}/V$ )	0	0.598	0.700

Poiché l'HCl aggiunto reagisce completamente con lo ione acetato per formare acido acetico, la soluzione dopo questa reazione (con  $V = 1.001$  L) è ancora un tampone che contiene soltanto l'acido debole e il suo sale. Adesso si deve soltanto utilizzare l'equazione di Henderson-Hasselbalch per calcolare la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e il pH nella soluzione tampone.



## ✦ Esercizio 21 – Soluzioni Tampone

Equilibrio	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	+	H <sub>2</sub> O	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Iniziale (M)	0.700				0		0.598
Cambiamento (M)	-x				+x		+x
Equilibrio (M)	0.700 - x				x		0.598 + x

Si può fare l'approssimazione che x, la concentrazione di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> formatasi dalla ionizzazione dell'acido acetico in presenza dello ione acetato, sia molto piccola rispetto a 0.700 M o 0.598 M.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \times K_a = \left( \frac{0.700 \text{ mol}}{0.598 \text{ mol}} \right) (1.8 \times 10^{-5}) = 2.11 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.68$$

Stesso pH di prima  
dell'aggiunta di acido

