ESERCIZI

Sommario

1	Bilanciamento	
2	Pesi (masse) relativi ed assoluti	
3	Mole, Peso molare e numero di Avogadro	8
4	Elementi, Nuclidi (isotopi, isobari, isotoni) e Ioni	8
5	Rapporti stechiometrici molari e ponderali	9
6	Conversione 'composizione percentuale/formula'	13
7	Numero di ossidazione e nomenclatura	
8	Concentrazione delle soluzioni acquose	19
9	Abbassamento Crioscopico ed Innalzamento Ebullioscopico	23
10		
11	Pressione osmotica	26
12	-55	
13		
14		
15		
16	F	
17		
18	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	
1	18.1 Dissociazione di acidi e basi	
1	18.2 Equilibri di idrolisi	
1	18.3 Soluzioni tampone	
1	18.4 Equilibri di solubilità	
19	9 Elettrochimica	92

1 Bilanciamento

	$H_3PO_3 + CuO \rightarrow Cu_3(PO_3)_2 + 3H_2O$	(2,3-1,3)
	$Cs_2O + H_2O \rightarrow CsOH$	(1,1-2)
	$P_2O_5 + H_2O \rightarrow HPO_3$	(1,1-2)
	$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$	(2,1-1,2)
5.	$NaF + Mg(OH)_2 \rightarrow MgF_2 + NaOH$	(2,1-1,2)
6.	$Al(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow + AlPO_4 + H_2O$	(1,1-1,3)
7.	$AgNO_3 + FeCl_3 \rightarrow AgCl + Fe(NO_3)_3$	(3,1-3,1)
8.	$Al(OH)_3 + HCN \rightarrow Al(CN)_3 + H_2O$	(1,3-1,3)
9.	$HClO + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(ClO)_2 + H_2O$	(2,1-1,2)
10	$H_2CO_3 + Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2(CO_3)_3 + H_2O$	(3,2-1,6)
11	. $HgOH + H_2S$ → $Hg_2S + H_2O$	(2,1-1,2)
12	$. H2Cr2O7 + KOH \rightarrow K2Cr2O7 + H2O$	(1,2-1,2)
13	. $H_2SO_4 + LiOH$ → $Li_2SO_4 + H_2O$	(1,2-1,2)
14	. $SiO_2 + HF$ → $H_2O + SiF_4$	(1,4-2,1)
15	. $AsCl_3 + H_2S \rightarrow HCl + As_2S_3$	(2,3-6,1)
16	$A : H_2S + AgNO_3 \rightarrow Ag_2S + HNO_3$	(1,2-1,2)
17	. $Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + CO_2 + KNO_2$	(1,2,3 - 2,2,3)
18	. $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$	(1,2 - 1,1,2)
19	. $Na_2HAsO_3 + KBrO_3 + HCl \rightarrow NaCl + KBr + H_3AsO_4$	(3,1,6 - 6,1,3)
20	. $NaNO_2$ → $NaNO_3$ + NO + Na_2O	(3 - 1,2,1)
21	$. K_2SO_3 \rightarrow K_2SO_4 + K_2S$	(4 - 3,1)
22	. $Pb + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$	(3,8 - 3,2,4)
23	. $H_3AsO_3 + SnCl_2 + HCl \rightarrow As + SnCl_4 + H_2O$	(2,3,6 - 2,3,6)
24	$. SO_2 + H_2S \rightarrow S + H_2O$	(1,2-3,2)
25	. HNO ₃ + HCl → NO + Cl ₂ + H ₂ O	(2,6 - 2,3,4)
26	$. HNO_3 + H_2S \rightarrow NO + S + H_2O$	(2,3 - 2,3,4)
27	. $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$	(3,8 - 3,2,4)
28	. $Br_2 + S + H_2O \rightarrow HBr + H_2SO_4$	(3,1,4 - 6,1)
29	. $Cl_2 + KI + KOH \rightarrow KCl + KIO_3 + H_2O$	(3,1,6 - 6,1,3)
30	$. \operatorname{FeS}_2 + \operatorname{O}_2 \to \operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{SO}_2$	(4,11 - 2,8)
31	$. SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$	(2,1 - 2)
32	$. H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$	(2,1-2)
33	. KClO → KCl + KClO ₃	(3 - 2,1)
34	. $CaH_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$	(1,2 - 1,2)
35	. $NaIO_3 + NaHSO_3 \rightarrow NaHSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O + I_2$	(2,5 - 3,2,1,1)
36	$Fe + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$	(4,3 - 2)
37	. $ZnS + O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$	(2,3 - 2,2)
	. Al + $Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + Cr$	(2,1 - 1,2)

39. $C + SO_2 \rightarrow CS_2 + CO$	(5,2 - 1,4)
40. $NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$	(4,3 - 2,6)
41. $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$	(1,1 - 2)
42. $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$	(1,3 - 2)
43. $CS_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + SO_2$	(1,3 - 1,2)
44. $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$	(2 - 2,3)
45. $\operatorname{Zn} + \operatorname{H}_2 \operatorname{SO}_4 \to \operatorname{ZnSO}_4 + \operatorname{H}_2$	(1,1-1,1)
46. $H_2O_2 \to H_2O + O_2$	(2 - 2,1)
47. $HNO_3 + H_2S \rightarrow NO + H_2O + S$	(2,3 - 2,4,3)
48. $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2$	(2 - 2,1)
49. $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$	(4,5 - 4,6)
50. $CuO + NH_3 \rightarrow N_2 + H_2O + Cu$	(3,2 - 1,3,3)
51. $\operatorname{Sn} + \operatorname{HNO}_3 \rightarrow \operatorname{SnO}_2 + \operatorname{NO}_2 + \operatorname{H}_2\operatorname{O}$	(1,4 - 1,4,2)
52. $KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$	(2,2 - 1,1,1,2)
53. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2 + \text{KNO}_2$	(1,2,3-2,2,3)
54. $MnO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$	(1,2,2-1,1,2)
55. $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$	(2 - 2,3)
56. $K + H_2O \rightarrow KOH + H_2$	(2,2-2,1)
57. $P + O_2 \rightarrow P_2O_3$	(4,3 - 2)
58. $Fe_2O_3 + C \rightarrow CO + Fe$	(1,3 - 3,2)
59. $P + Cl_2 \rightarrow PCl_5$	(2,5 - 2)
$60. H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + S$	(2,1-2,2)
61. $H_2S + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$	(1,4-1,4)
$62. SO_2 + H_2S \rightarrow H_2O + S$	(1,2-2,3)
63. $HI + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + I_2$	(2,1-1,2,1)
64. NaI + Cl ₂ \rightarrow NaCl + I ₂	(2,1-2,1)
65. As $+ Cl_2 \rightarrow AsCl_3$	(2,3 - 2)
66. $KI + H_2O_2 \rightarrow KOH + I_2$	(2,1-2,1)
67. NaI + $MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaHSO_4 + H_2O + I_2$	(2,1,3-1,2,2,1)
68. $NaBr + Cl_2 \rightarrow NaCl + Br_2$	(2,1-2,1)
69. $Cl_2 + KI \rightarrow KCl + I_2$	(1,2-2,1)
70. $H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$	(2,3-2,2)
71. $BCl_3 + P_4 + H_2 \rightarrow BP + HCl$	(4,1,6-4,12)
72. $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + H_2O$	(1 - 1,1,4)
73. $KrF_2 + H_2O \rightarrow Kr + O_2 + HF$	(2,2-2,1,4)
74. $Na_2CO_3 + C + N_2 \rightarrow NaCN + CO$	(1,4,1-2,3)
75. $K_4Fe(CN)_6 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + CO$	(1,6,6 - 2,1,3,6)

Bilanciamento redox in forma molecolare

1	$Pb(NO_3)_2 + Cu + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + CuSO_4 + NO + H_2O$	(1,3,4 - 1,3,2,4)
2.	$K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$	(1,3,4-1,3,2,4) (1,3,1-1,1,1)
3.	$K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + KI + HCl \rightarrow CrCl_3 + KCl + I_2 + H_2O$	(1,5,1-1,1,1) (1,6,14-2,8,3,7)
	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_04 + \text{CO}_2 + \text{KNO}_2$	
4. 5		(1,2,3-2,2,3)
5.	$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + O_2 + H_2O_4$	(5,2,3 - 1,2,5,8)
6.	$KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + CO_2 + H_2O_4$	(2,5,3 - 1,2,10,8)
	$KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$	(2,16 - 2,2,5,8)
	$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$	(1,2 - 1,1,2)
	$Na_2HAsO_3 + KBrO_3 + HCl \rightarrow NaCl + KBr + H_3AsO_4$	(3,1,6 - 6,1,3)
	$NaNO_2 \rightarrow NaNO_3 + NO + Na_2O$	(3 - 1,2,1)
	$K_2SO_3 \rightarrow K_2SO_4 + K_2S$	(4 - 3,1)
	$K_2Cr_2O_7 + S \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2O_3$	(1,1-1,1)
	$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$	(2,10,8-1,2,5,8)
	$K_2Cr_2O_7 + H_2S + HCl \rightarrow CrCl_3 + KCl + S + H_2O$	(1,3,8-2,2,3,7)
	$KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + I_2 + H_2O$	(2,10,8 - 6,2,5,8)
16.	$KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl + O_2$	(2 - 1,1,1)
17.	$Pb + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$	(3,8 - 3,2,4)
18.	$H_3AsO_3 + SnCl_2 + HCl \rightarrow As + SnCl_4 + H_2O$	(2,3,6-2,3,6)
19.	$KMnO_4 + HCl \rightarrow MnCl_2 + KCl + Cl_2 + H_2O$	(2,16 - 2,2,5,8)
20.	$SO_2 + H_2S \rightarrow S + H_2O$	(1,2 - 3,2)
21.	$HNO_3 + HCl \rightarrow NO + Cl_2 + H_2O$	(2,6 - 2,3,4)
22.	$HNO_3 + H_2S \rightarrow NO + S + H_2O$	(2,3 - 2,3,4)
23.	$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$	(3,8 - 3,2,4)
24.	$Br_2 + S + H_2O \rightarrow HBr + H_2SO_4$	(3,1,4 - 6,1)
25.	$K_2Cr_2O_7 + NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + N_2 + H_2O$	(1,2,4 - 1,1,1,7)
26.	$Cl_2 + KI + KOH \rightarrow KCl + KIO_3 + H_2O$	(3,1,6 - 6,1,3)
27.	$As_2O_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + NO$	(3,4,7 - 6,4)
28.	$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$	(4,11 - 2,8)
29.	$C_7H_6O_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	(2,15 - 14,6)
30.	$Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \rightarrow CaSiO_3 + CO + P_4$	(2,6,10 - 6,10,1)
31.	$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$	(2,1 - 2)
32.	$Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O$	(1,2 - 1,1,1)
33.	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$	(2,1 -2)
34.	$KCIO \rightarrow KCI + KCIO_3$	(3 - 2,1)
35.	$CaH_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$	(1,2 - 1,2)
36.	$NaIO_3 + NaHSO_3 \rightarrow NaHSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O + I_2$	(2,5 - 3,2,1,1)
	$Fe + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$	(4,3 - 2)
	$ZnS + O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$	(2,3 - 2,2)
	$Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + Cr$	(2,1-1,2)
	$C + SO_2 \rightarrow CS_2 + CO$	(5,2 - 1,4)
	$NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$	(4,3 - 2,6)
	$H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$	(1,1 - 2)
	$N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$	(1,3 - 2)
	$CS_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + SO_2$	(1,3 - 1,2)
	$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$	(2 - 2,3)
	5 4	

```
46. Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2
                                                                                                                  (1,1-1,1)
47. H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2
                                                                                                                  (2 - 2,1)
48. HNO_3 + H_2S \rightarrow NO + H_2O + S
                                                                                                                  (2,3 - 2,4,3)
49. KMnO_4 + KCl + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Cl_2 + H_2O
                                                                                                                  (2,10,8-2,6,5,8)
50. \text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2
                                                                                                                  (2 - 2, 1)
51. K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow KCl + CrCl_3 + Cl_2 + H_2O
                                                                                                                  (1,14 - 2,2,3,7)
                                                                                                                  (4,5 - 4,6)
52. NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O
53. CuO + NH_3 \rightarrow N_2 + H_2O + Cu
                                                                                                                  (3.2 - 1.3.3)
54. Sn + HNO_3 \rightarrow SnO_2 + NO_2 + H_2O
                                                                                                                  (1,4 - 1,4,2)
55. I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O
                                                                                                                  (1,10 - 2,10,4)
56. KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + I_2 + H_2S + H_2O
                                                                                                                  (8,5 - 4,4,1,4)
57. KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O
                                                                                                                  (2,2-1,1,1,2)
58. Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + CO_2 + KNO_2
                                                                                                                  (1,2,3-2,2,3)
59. MnO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O_4
                                                                                                                  (1,2,2-1,1,2)
60. K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + SnCl_4 + KCl + H_2O
                                                                                                                  (1,3,14 - 2,3,2,7)
61. Ce(SO_4)_2 + HgSO_4 \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + HgSO_4
                                                                                                                  (2,1-1,2)
62. Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2
                                                                                                                  (1,2-1,1)
63. KClO_3 \rightarrow KCl + O_2
                                                                                                                  (2 - 2,3)
64. CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O
                                                                                                                  (1,1-1,1)
65. Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2
                                                                                                                  (1,1-1,1)
66. K + H_2O \rightarrow KOH + H_2
                                                                                                                  (2,2-2,1)
67. P + O_2 \rightarrow P_2O_3
                                                                                                                  (4,3-2)
68. Fe_2O_3 + C \rightarrow CO + Fe
                                                                                                                  (1,3-3,2)
69. CuO + CO \rightarrow Cu + CO_2
                                                                                                                  (1,1-1,1)
                                                                                                                  (2,5-2)
70. P + Cl_2 \rightarrow PCl_5
71. H_2S + NaClO \rightarrow NaCl + H_2O + S
                                                                                                                  (1,1-1,1,1)
72. H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + S
                                                                                                                  (2,1-2,2)
73. H_2S + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O
                                                                                                                  (1,4-1,4)
74. SO_2 + H_2S \rightarrow H_2O + S
                                                                                                                  (1,2-2,3)
75. SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3
                                                                                                                  (2,1-2)
76. C + S \rightarrow CS_2
                                                                                                                  (1,2-1)
77. H_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O
                                                                                                                  (1,1-1,1)
78. C + H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + CO
                                                                                                                  (1,1-1,1,1)
79. Ag + H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + H_2
                                                                                                                  (2,1-1,1)
80. KClO_3 \rightarrow KCl + O_2
                                                                                                                  (2 - 2,3)
81. HI + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + I_2
                                                                                                                  (2,1-1,2,1)
82. NaI + Cl<sub>2</sub> \rightarrow NaCl + I<sub>2</sub>
                                                                                                                  (2,1-2,1)
83. As + Cl_2 \rightarrow AsCl_3
                                                                                                                  (2,3-2)
84. KI + H_2O_2 \rightarrow KOH + I_2
                                                                                                                  (2,1-2,1)
85. NaI + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaHSO_4 + H_2O + I_2
                                                                                                                  (2,1,3-1,2,2,1)
86. NaBr + Cl<sub>2</sub> \rightarrow NaCl + Br<sub>2</sub>
                                                                                                                  (2,1-2,1)
87. Cl_2 + KI \rightarrow KCl + I_2
                                                                                                                  (1,2-2,1)
88. H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O
                                                                                                                  (2,3-2,2)
89. BCl_3 + P_4 + H_2 \rightarrow BP + HCl
                                                                                                                  (4,1,6-4,12)
90. (NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + H_2O
                                                                                                                  (1 - 1, 1, 4)
91. KrF_2 + H_2O \rightarrow Kr + O_2 + HF
                                                                                                                  (2,2-2,1,4)
92. Na_2CO_3 + C + N_2 \rightarrow NaCN + CO
                                                                                                                  (1,4,1-2,3)
```

93. $K_4Fe(CN)_6 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + CO$	(1,6,6-2,1,3,6)
94. $H_3PO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4*12MoO_3 + NH_4NO_3 + H_2O_4 + H_2O_3 + H_3O_4 + H_3O_3 + H_3O_3 + H_3O_4 + H_3O_3 + H_3O_4 + H_3O_3 + H$	(1,12,21 - 1,21,12)
95. $CuS + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + S + H_2O + NO$	(3,8 -3,3,4,2)
96. $KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + H_2O + Cl_2$	(2,16 - 2,2,8,5)
97. $FeCl_2 + H_2O_2 + HCl \rightarrow FeCl_3 + H_2O$	(2,1,2-2,2)
98. $As_2S_5 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + H_2O + NO_2$	(1,40 - 2,5,12,40)
99. $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O + NO_2$	(1,4 - 1,2,2)
$100.Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O + NH_4NO_3$	(4,10 - 4,3,1)
$101.\text{CdS} + \text{I}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{HI} + \text{S}$	(1,1,2-1,2,1)
$102.\text{MnO} + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	(2,5,10 -2,5,4)
$103.CrI_3 + KOH + Cl_2 \rightarrow K_2CrO_4 + KIO_4 + KCl + H_2O$	(2,64,27 - 2,6,54,32)
$104.\text{Na}_2\text{HAsO}_3 + \text{KBrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KBr} + \text{H}_3\text{AsO}_4$	(3,1,6 - 6,1,3)
$105.\text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{NaI} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{Te} + \text{H}_2\text{0} + \text{I}_2$	(1,6,6 - 6,1,3,3)
$106.I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + NaI$	(3,4 - 2,6)
$107.Ca(ClO)_2 + KI + HCl \rightarrow I_2 + CaCl_2 + H_2O + KCl$	(1,4,6 - 2,1,1,4)
$108.\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} + \text{NaClO} \rightarrow \text{NaBiO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	(1,2,2 - 2,2,1)
$109.K_3Fe(CN)_6 + Cr_2O_3 + KOH \rightarrow K_4Fe(CN)_6 + K_2CrO_4 + H_2O$	(6,1,10 - 6,2,5)
$110.\text{HNO}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(2,6 - 2,3,4)
$111.\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	(1,1,2-1,2,1)
$112.K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + SnCl_4 + KCl + H_2O$	(1,3,14 - 2,3,2,7)
$113.\text{CoCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co(OH)}_3 + \text{NaCl}$	(2,1,2,2 - 2,4)
$114.\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{KIO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{SbO}_4*2\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{ICl}$	(1,1,2,6 - 2,1,1)
$115.Ag + KCN + O_2 + H_2O \rightarrow KAg(CN)_2 + KOH$	(4,8,1,2 - 4,4)
$116.WO_3 + SnCl_2 + HCl \rightarrow W_3O_8 + H_2SnCl_6 + H_2O$	(3,1,4 - 1,1,1)
$117.\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	(4,5 - 4,6)
$118.\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$	(3,2 - 1,3,3)
$119.KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + O_2 + ClO_2 + H_2O$	(4,4 - 4,1,4,2)
$120.\mathrm{Sn} + \mathrm{HNO}_3 \rightarrow \mathrm{SnO}_2 + \mathrm{NO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	(1,4 - 1,4,2)
$121.I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O$	(1,10 - 2,10,4)
$122.KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + I_2 + H_2S + H_2O$	(8,5 - 4,4,1,4)
$123.KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$	(2,2 - 1,1,1,2)
$124.\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2 + \text{KNO}_2$	(1,2,3 - 2,2,3)
$125.\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + \text{CO}$	(2,6,10 - 6,1,10)
$126.\text{Cu(NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{Cu(CN)}_3 + \text{KCNO} + \text{KCl}$	(2,7,1 - 6,2,2,1,2)
- · · · · · · · · · · · · · · · ·	

Bilanciamento redox in forma ionica netta

1)	$Bi_2O_3 + ClO^- \rightarrow BiO_3^- + Cl^-$	(amb. basico)
2)	$Cl_2 \rightarrow ClO_3^- + Cl^-$	(amb. basico)
3)	$Cl_2 + I^- \rightarrow IO_3^- + CI^-$	(amb. basico)
4)	$Mn^{2+} + BiO_3^- \rightarrow MnO_4^- + Bi^{3+}$	(amb. acido)
5)	$Mo + NO_3 \rightarrow MoO_3 + NO$	(amb. acido)
6)	$NO + ClO_3^- \rightarrow NO_2^- + Cl^-$	(amb. basico)
7)	$Al + NO_3 \rightarrow Al^{3+} + NH_3$	(amb. acido)
8)	$Zn + NO_3^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + NH_3$	(amb. basico)
	$ClO_3^- + SO_2 \rightarrow ClO_2 + HSO_4^-$	(amb. acido)
10)	$Bi^{3+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Bi$	
11)	$MnO_4^- + C_7H_6O \rightarrow Mn^{2+} + C_7H_6O_2$	(amb. acido)
12)	$Cu + NO_3 \rightarrow Cu^{2+} + NO$	(amb. acido)
	$ClO_2 \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^-$	(amb. basico)
	$\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_7^{2-} + \operatorname{I}^- \to \operatorname{Cr}^{3+} + \operatorname{I}_2$	(amb. acido)
15)	$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$	(amb. acido)

16) $AsO_3^{3-} + I_2 \rightarrow AsO_4^{3-} + I^-$	(amb. acido)
17) $Br^{-} + SO_{4}^{2-} \rightarrow Br_{2} + SO_{2}$	(amb. acido)
18) $I + MnO_4 \rightarrow I_2 + Mn^{2+}$	(amb. acido)
19) $\operatorname{Sn}^{2+} + \operatorname{MnO}_4 \to \operatorname{Sn}^{4+} + \operatorname{Mn}^{2+}$	(amb. acido)
20) $S^{2-} + NO_3^- \to S + NO$	(amb. acido)
21) $Cu + SO_4^{2-} \rightarrow Cu^{2+} + SO_2$	(amb. acido)
22) $S^{2-} + ClO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^-$	
23) $Hg + NO_3 \rightarrow Hg^{2+} + NO$	(amb. acido)
24) $Cl^{-} + MnO_4^{-} \rightarrow Cl_2 + Mn^{2+}$	(amb. acido)
25) $H_2O_2 + MnO_4 \rightarrow O_2 + Mn^{2+}$	(amb. acido)
26) $Cu + NO_3 \rightarrow Cu^{2+} + NO_2$	(amb. acido)
27) $Cr_2O_7^{2-} + S^{2-} \rightarrow Cr^{3+} + S$	(amb. acido)
28) $Na + H_2O \rightarrow Na^+ + H_2$	(amb. basico)
29) $Cr_2O_7^{2-} + Cl^- \rightarrow Cr^{3+} + Cl_2$	(amb. acido)
30) $Fe^{2+} + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + NO$	(amb. acido)
31) $ClO^- + I^- \rightarrow I_2 + Cl^-$	(amb. basico)
32) $Fe^{2+} + ClO_4^- \rightarrow Fe^{3+} + Cl^-$	(amb. acido)
33) $Ag + NO_3 \rightarrow Ag^+ + NO$	(amb. acido)
34) $\operatorname{Sn} + \operatorname{NO}_3 \to \operatorname{Sn}^{4+} + \operatorname{NO}_2$	(amb. acido)
35) $BrO_3^{3-} + F_2 \rightarrow BrO_4^{3-} + F$	(amb. basico)
36) $S^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$	
37) $P_4 \to H_2 PO_2^- + PH_3$	(amb. basico)
38) $Cl^- + PbO_2 \rightarrow Cl_2 + Pb^{2+}$	(amb. acido)
39) $C + SO_4^{2-} \rightarrow CO_2 + SO_2$	(amb. acido)
40) $Ag + SO_4^{2-} \rightarrow Ag^+ + SO_2$	(amb. acido)
41) $SO_3^{2-} + MnO_4^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + MnO_2$	(amb. basico)
42) $SO_3^{2-} + MnO_4^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + Mn^{2+}$	(amb. acido)
43) $NO_2^- + MnO_4^- \rightarrow NO_3^- + Mn^{2+}$	(amb. acido)
44) $S^{2-} + NO_2^- \rightarrow S + NO$	(amb. acido)
45) $P_4 + NO_3^- \rightarrow PO_4^{3-} + NO$	(amb. acido)
46) $C + PO_4^{3-} \rightarrow CO + P_4$	(amb. acido)
47) $Cr_2O_3 + NO_3 \rightarrow CrO_4^2 + NO_2$	(amb. acido)
48) $H_2O_2 + MnO_2 \rightarrow O_2 + Mn^{2+}$	(amb. acido)

Risposte

- 1) $Bi_2O_3 + 2CIO^- + 2OH^- \rightarrow BiO_3^- + CI^- + H_2O$
- 2) $3Cl_2 + 6OH^- \rightarrow ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O$
- 3) $3Cl_2 + I^- + 6OH^- \rightarrow IO_3^- + 6Cl^- + 3H_2O$
- 4) $2Mn^{2+} + 5BiO_3^- + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 7H_2O_4^-$
- 5) $Mo + 2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow MoO_3 + 2NO + H_2O$
- 6) $6NO + ClO_3^- + 6OH^- \rightarrow 6NO_2^- + Cl^- + 3H_2O$
- 7) $8A1 + 3NO_3^- + 27H^+ \rightarrow 8A1^{3+} + 3NH_3 + 9H_2O$
- 8) $4Zn + NO_3^- + 7OH^- + 6H_2O \rightarrow 4Zn(OH)_4^{2-} + NH_3$
- 9) $2\text{ClO}_3^- + \text{SO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{HSO}_4^-$
- 10) $2Bi^{3+} + 3Zn \rightarrow 3Zn^{2+} + 2Bi$
- 11) $2MnO_4^- + 5C_7H_6O + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5C_7H_6O_2 + 3H_2O$
- 12) $3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$
- 13) $2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_2 + ClO_3 + H_2O$
- 14) $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$
- 15) $\operatorname{Cr}_2 \operatorname{O}_7^{2-} + 6\operatorname{Fe}^{2+} + 14\operatorname{H}^+ \to 2\operatorname{Cr}^{3+} + 6\operatorname{Fe}^{3+} + 7\operatorname{H}_2\operatorname{O}$
- 16) $AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$
- 17) $Br^{-} + SO_{4}^{2-} + 4H^{+} \rightarrow Br_{2} + SO_{2} + 2H_{2}O$
- 18) $10I^{-} + 2MnO_{4}^{-} + 16H^{+} \rightarrow 5I_{2} + 2Mn^{2+} + 8H_{2}O$
- 19) $5\text{Sn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Sn}^{4+} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
- 20) $3S^{2-} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3S + 2NO + 4H_2O$
- 21) $Cu + SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O$
- 22) $3S^{2-} + 4ClO_3^{-} \rightarrow 3SO_4^{2-} + 4Cl^{-}$
- 23) $3Hg + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Hg^{2+} + 2NO + 4H_2O$
- 24) $10Cl^{-} + 2MnO_{4}^{-} + 16H^{+} \rightarrow 5Cl_{2} + 2Mn^{2+} + 8H_{2}O$
- 25) $5H_2O_2 + 2MnO_4 + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$
- 26) $Cu + 2NO_3 + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$
- 27) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{S}^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{S} + 7\text{H}_2\text{O}$
- 28) $2Na + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + H_2 + 2OH^-$

```
29) Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O
30) 3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O
31) CIO^{-} + 2I^{-} + H_2O \rightarrow I_2 + CI^{-} + 2OH^{-}
32) 8Fe^{2+} + ClO_4^{-} + 8H^{+} \rightarrow 8Fe^{3+} + Cl^{-} + 4H_2O
33) 3Ag + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Ag^+ + NO + 2H_2O
34) \operatorname{Sn} + 4\operatorname{NO}_3 + 4\operatorname{H}^+ \to \operatorname{Sn}^{4+} + 4\operatorname{NO}_2 + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O}
35) BrO_3^{3-} + F_2 + 2OH^- \rightarrow BrO_4^{3-} + 2F^- + H_2O
36) S^{2-} + 4H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 4H_2O
37) P_4 + 3H_2O + 3OH \rightarrow 3H_2PO_2 + PH_3
38) 2Cl^{-} + PbO_2 + 4H^{+} \rightarrow Cl_2 + Pb^{2+} + 2H_2O
39) C + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O
40) 2Ag + SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2Ag^+ + SO_2 + 2H_2O
41) 3SO_3^{2-} + 2MnO_4^{-} + H_2O \rightarrow 3SO_4^{2-} + 2MnO_2 + 2OH^{-}

42) 5SO_3^{2-} + 2MnO_4^{-} + 6H^{+} \rightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O
43) 5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O
44) S^{2-} + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow S + 2NO + 2H_2O
45) 3P_4 + 20NO_3^- + 8H_2O \rightarrow 12PO_4^{3-} + 20NO + 16H^+
45) 3F_4 + 20NO_3 + 6H_2O + 12HO_4 + 20NO_5 + 12HO_4

46) 10C + 4PO_4^{3-} + 12H^+ \rightarrow 10CO + P_4 + 6H_2O

47) Cr_2O_3 + 3NO_3 + 2H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 3NO_2 + 4H^+

48) H_2O_2 + MnO_2 + 2H^+ \rightarrow O_2 + Mn^{2+} + 2H_2O
```

2 Pesi (masse) relativi ed assoluti

Calcolare i pesi molecolari relativi ed assoluti delle seguenti sostanze

$K_4Fe(CN)_6$	$(368,34 \text{ u} - 6,12 10^{-22} \text{ g})$	MnO_2	(86,94 u - 1,44 10 ⁻²² g)
H_2SO_4	$(98,08 \text{ u} - 1,63 10^{-22} \text{ g})$	$MnSO_4$	$(151,00 \text{ u} - 2,51 10^{-22} \text{ g})$
H_2O	$(18,02 \text{ u} - 2,99 10^{-23} \text{ g})$	$Fe_2(SO_4)_3$	$(399,88 \text{ u} - 6,64 10^{-22} \text{ g})$
K_2SO_4	$(174,26 \text{ u} - 2,89 10^{-22} \text{ g})$	Cr_2O_3	$(151,99 \text{ u} - 2,52 10^{-22} \text{ g})$
FeSO ₄	$(151,91 \text{ u} - 2,52 10^{-22} \text{ g})$	$Ca(OH)_2$	$(74,09 \text{ u} - 1,23 10^{-22} \text{ g})$
$(NH_4)_2SO_4$	$(132,14 \text{ u} - 2,19 10^{-22} \text{ g})$	Na_2HAsO_3	$(169,91 \text{ u} - 2,82 10^{-22} \text{ g})$
CO	$(28,10 \text{ u} - 4,67 10^{-23} \text{ g})$	$KBrO_3$	$(167,00 \text{ u} - 2,77 10^{-22} \text{ g})$
KBr	$(119,00 \text{ u} - 1,98 10^{-22} \text{ g})$	H_3AsO_4	$(141,94 \text{ u} - 2,36 10^{-22} \text{ g})$
Br_2	$(159,81 \text{ u} - 2,65 10^{-22} \text{ g})$	NaCl	$(58,44 \text{ u} - 9,70 10^{-23} \text{ g})$
SO_2	$(64,06 \text{ u} - 1,06 10^{-22} \text{ g})$	$Ce_2(SO_4)_3$	(568,42 u –9,44 10 ⁻²² g)
Na ₂ CO ₃	$(105,99 \text{ u} - 1,76 10^{-22} \text{ g})$	HC1	$(36,46 \text{ u} - 6,05 10^{-23} \text{ g})$
KNO_3	$(101,10 \text{ u} - 1,68 10^{-22} \text{ g})$	Fe_2O_3	$(159,69 \text{ u} - 2,65 10^{-22} \text{ g})$
$Na_{2}CrO_{4}$	$(161,97 \text{ u} - 2,69 10^{-22} \text{ g})$	NaIO ₃	$(197,89 \text{ u} - 3,29 10^{-22} \text{ g})$
CO_2	$(44,01 \text{ u} - 7,31 10^{-23} \text{ g})$	CaH_2	$(42,09 \text{ u} - 6,99 10^{-23} \text{ g})$
KNO_2	$(85,10 \text{ u} - 1,41 10^{-22} \text{ g})$	Ba(ClO) ₂	$(240,23 \text{ u} - 3,99 10^{-22} \text{ g})$

3 Mole, Peso molare e numero di Avogadro

1.	Quanto pesano:		
	a) 0,2 mol di Idrossido di Magnesio Mg(OH) ₂		(11,6 g)
	b) 3 10 ⁻² mol di Nitrito Stannoso Sn(NO ₂) ₂		(6,3 g)
	c) 2,5 mol di Acido Ipocloroso HClO		(130 g)
	d) 7,3 10 ⁻³ mol di Solfato di Bario BaSO ₄		(1,7 g)
	e) 0,047 mol di Cloruro di Alluminio. AlCl ₃		(6,2 g)
2.	A quante moli corrispondono :		
	a) 50 g di Carbonato di Litio Li ₂ CO ₃		$(6.8 \ 10^{-1})$
	b) 753 g di idrossido Ferrico Fe(OH) ₃	(7,04)	
	c) 37 g di Ossido di Calcio CaO		$(6,7 \ 10^{-1})$
	d) 2 g di Anidride Nitrica N ₂ O ₅		$(1.85 \ 10^{-2})$
	e) 5 g di Ossigeno gassoso.O ₂		$(1,6\ 10^{-1})$
3.	1,25 10 ⁻⁴ mol di un composto pesano 5 10 ⁻³ g. Qual è il suo Peso molare		(40 g/mol)
4.	A quante moli corrispondono 3,011 10 ²⁰ molecole di Azoto N ₂		$(5 \ 10^{-4} \ \text{mol})$
5.	Quante molecole sono contenute in 3,5 10 ⁻¹ mol di metano CH ₄		$(2,108\ 10^{23})$
6.	Quanti atomi sono presenti in 2 g d'Oro Au		$(6,1\ 10^{21})$
7.	Quanto pesano 10^{21} atomi di Ferro Fe		$(9,3\ 10^{-2}\ g)$
8.	Quante molecole sono presenti in 120 g di glucosio C ₆ H ₁₂ O ₆		$(4\ 10^{23})$
	3,25 mol di un composto pesano 318,5 g. Qual è il suo Peso molecolare relativo		(98 u)
10.	2,5 10 ⁻⁵ mol di un composto pesano 3,4 10 ⁻³ g. Qual è il suo Peso molecolare assolu	ito	$(2,26\ 10^{-22}\ g)$
11.	A quante moli corrispondono e quanto pesano 2 10 ¹⁸ atomi di Rame Cu	$(3,3\ 10^{-1})$	⁶ mol; 2,1 10 ⁻⁴ g)
12. 1,25 mol di un composto pesano 75 g. Qual è il suo Peso molare (60 g/mol)			
13. 2,6 mol di un composto pesano 847,6 g. Qual è il suo Peso molecolare relativo (326 u)			
14.	14. 3,3 10 ²⁰ molecole di un composto pesano 8,9 10 ⁻² g. Calcolare il suo Peso molare (162,4 g/mol)		
	15. Sapendo che la massa del Sole è pari 2 10 ³³ g e che esso è formato da circa il 75% di Idrogeno H e dal 25 %		
	di Elio He, stimare il numero di atomi che lo compongono	$(7\ 10^{56})$	

4 Elementi, Nuclidi (isotopi, isobari, isotoni) e Ioni

- a) Quanti protoni e quanti neutroni formano il nucleo dell'Argento-107?
- b) Quanti neutroni sono presenti in $_{32}^{70}$ Ge?
- c) Scrivi, nella forma ${}_{Z}^{A}X$, l'isotopo del Rame che presenta nel suo nucleo 36 neutroni
- d) Quanti nucleoni sono presenti in ${}_{28}^{60}Ni$?
- e) Quanti elettroni presenta il catione Al³⁺ ?
- f) $_{29}^{65}Cu$ e $_{30}^{66}Zn$ hanno lo stesso numero di neutroni (isotoni) ?
- g) Il Calcio-40 ed il Calcio-45 hanno lo stesso numero di massa A (isobari)?
- h) Quanti protoni e quanti neutroni vi sono in ${}^{40}_{19}K$?
- i) ^{24}Mg e ^{26}Mg hanno lo stesso numero atomico Z (isotopi)?
- j) Quanti elettroni presenta l'anione S²⁻?
- k) Quanti elettroni presenta complessivamente l'anione CO₃²⁻?
- 1) Quanti neutroni sono presenti in ${}^{92}_{42}$ Mo?
- m) Quanti protoni presenta il catione Cu²⁺?
- n) ${}_{34}^{78}$ Se e ${}_{36}^{78}$ Kr presentano lo stesso numero atomico Z (isotopi)?
- o) Qual è il numero di massa ed il numero di nucleoni di $^{123}_{51}Sb$?
- p) $_{15}^{32}P$ e $_{16}^{32}S$ presentano lo stesso numero di neutroni (isotoni)?
- q) Quanti protoni sono presenti nell'anione Cl⁻?
- r) Scrivi, nella forma ${}_{Z}^{A}X$, il Silicio-29
- s) Scrivi, nella forma ${}_{Z}^{A}X$, il nuclide con Z = 30 ed N = 38
- t) Il Sodio-23 ed il Magnesio-24 presentano lo stesso numero di neutroni (isotoni)?

Risposte

a) 47; 60 b) N = A - Z = 70 - 32 = 38 c)
$$_{29}^{65}Cu$$

d) A = 60 e) 10 f) si, N = A - Z = 65 - 29 = 66 - 30 = 36 g) no, $40 \neq 45$ h) 19; 21 i) si, Z = 12 j) 18 k) 38 l) N = A - Z = 92 - 42 = 50 m) Z = 29 n) no, hanno medesimo A = 78 o) A = 123 = numero nucleoni p) no, hanno medesimo A = 32 (isobari) q) Z = 17 r) $_{14}^{29}Si$ s) $_{30}^{68}Zn$ t) si, N = A - Z = 23 - 11 = 24 - 12 = 12

Determinare il peso atomico relativo (approssimato alla 1a cifra decimale) dei seguenti elementi di cui sono fornite, tra parentesi, le abbondanze isotopiche percentuali.

5 Rapporti stechiometrici molari e ponderali

Problemi risolti

A) Nella fermentazione alcolica i monosaccaridi come il glucosio vengono trasformati un 2 molecole di alcool etilico e 2 di anidride carbonica, secondo la seguente reazione

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$$

Calcolare quanti grammi di zucchero sono necessari per produrre 1000 g di alcool etilico.

Il peso molare del glucosio è 180 g/mol. Il peso molare dell'alcol etilico è pari a 46 g/mol.

Poiché 1 mole di zucchero si trasforma in 2 moli di alcool etilico, possiamo scrivere la seguente proporzione in grammi:

$$1Pm_{GLUC}: 2Pm_{ALC} = X: 1000$$

che diventa

$$180:92 = X:1000$$
 $X = 1956,5$ g di zucchero

B) 40,5 g di alluminio vengono introdotti in una soluzione che contiene 146 g di HCl. Calcolare quante moli di idrogeno si formano. Calcolare inoltre quale dei due reagenti è presente in eccesso e quante moli rimangono senza aver reagito alla fine della reazione.

La reazione che avviene è la seguente

$$2Al + 6HCl \rightarrow 3H_2 + 2 AlCl_3$$

Calcoliamo il numero di moli di alluminio e di acido cloridrico che sono state poste a reagire

$$n_{Al} = \frac{W_{Al}}{Pm_{Al}} = \frac{40,5g}{27g/mol} = 1,5moli$$

$$n_{HCl} = \frac{W_{HCl}}{Pm_{HCl}} = \frac{146g}{36,5g/mol} = 4moli$$

Verifichiamo ora se 1,5 moli di alluminio reagiscono completamente con 4 moli di HCl. Poichè dalla reazione bilanciata deduciamo che 1 mole di alluminio reagisce con 3 di HCl possiamo scrivere la seguente proporzione:

$$n_{Al}: n_{HCl} = 1,5: X$$

che diventa

$$1:3 = 1,5: X$$
 $X = 4,5 \text{ moli}$

Essendo presenti solo 4 moli di HCl invece delle 4,5 necessarie a far reagire tutto l'alluminio, l'acido cloridrico rappresenta il reagente presente in difetto, mentre l'alluminio è in eccesso e non reagirà completamente.

Per determinare quanto alluminio reagirà con le 4 moli di HCl presente riscriviamo la proporzione

$$1:3 = Y:4$$
 $Y = 1,33 \text{ moli di Al}$

In soluzione rimangono dunque senza aver reagito 1.5 - 1.33 = 0.17 moli di alluminio.

Per calcolare infine quante moli di idrogeno si formano, osserviamo che ogni 2 moli di HCl che reagiscono se ne forma 1 di idrogeno e tenendo conto che le 4 moli di HCl reagiscono completamente possiamo scrivere la seguente proporzione

$$2: 1 = 4: Z$$
 $Z = 2 \text{ moli di } H_2$

Problemi da risolvere

- 1. $HClO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(ClO_3)_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato la precedente reazione determinare
- a. il rapporto molare e ponderale tra i due reagenti
- b. il rapporto molare e ponderale tra i due prodotti di reazione
- c. Il rapporto molare e ponderale tra Ca(OH)₂ e Ca(ClO₃)₂
- 2. $HNO_3 + HCl \rightarrow NO + Cl_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato la precedente reazione determinare
 - a. il rapporto molare e ponderale tra i due reagenti
 - b. Il rapporto molare e ponderale tra HCl e Cl₂
 - c. Il rapporto molare e ponderale tra HCl e H₂O
 - d. Il rapporto molare e ponderale tra Cl₂ e H₂O
- 3. $C + SO_2 \rightarrow CS_2 + CO$ Dopo aver bilanciato la precedente reazione determinare
 - a. il rapporto molare e ponderale tra i due reagenti
 - b. il rapporto molare e ponderale tra i due prodotti di reazione
 - c. il rapporto molare e ponderale tra C e CO
 - d. Il rapporto molare e ponderale tra SO₂ e CO

Risposte

1.a	$n_{HClO_3}: n_{Ca(OH)_2} = 2:1$	$W_{HClO_3}: W_{Ca(OH)_2} = 168,92:74,09$
1.b	$n_{Ca(ClO_3)_2}: n_{H_2O} = 1:2$	$W_{Ca(ClO_3)_2}: W_{H_2O} = 206,98:36,03$
1.c	$n_{Ca(OH)_2}: n_{Ca(ClO_3)_2} = 1:1$	$W_{Ca(OH)_2}: W_{Ca(ClO_3)_2} = 74,09:206,98$
2.a	$n_{HNO_3}:n_{HCl}=1:3$	$W_{HNO_3}: W_{HCl} = 63,01:109,38$
2.b	$n_{HCl}: n_{Cl_2} = 2:1$	$W_{HCl}: W_{Cl_2} = 36,46:70,91$
2.c	$n_{HCl}: n_{H_2O} = 3:2$	$W_{HCl}: W_{H_2O} = 109,38:36,03$
2.d	$n_{Cl_2}: n_{H_2O} = 3:4$	$W_{Cl_2}: W_{H_2O} = 212,72:72,06$
3.a	$n_C: n_{SO_2} = 5:2$	$W_C: W_{SO_2} = 60,05:128,13$
3.b	$n_{CS_2}: n_{CO} = 1:4$	$W_{CS_2}: W_{CO} = 76,14:112,04$
3.c	$n_C : n_{CO} = 5 : 4$	$W_C: W_{CO} = 60,05:112,04$
3.d	$n_{SO_2}: n_{CO} = 1:2$	$W_{SO_2}: W_{CO} = 64,06:56,02$

Dopo aver bilanciato le reazioni rispondere ai quesiti proposti

- 1. Quanti grammi di H_2 vengono prodotti dalla reazione tra 11,5 grammi di N_3 ed acqua in eccesso? La reazione (da bilanciare) è: $N_3 + H_2O \rightarrow N_3OH + H_2O$
- 2. Un eccesso di Azoto reagisce con 2 g di Idrogeno. Quanti grammi di Ammoniaca vengono prodotti? La reazione (da bilanciare) è: $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$

- 3. Quanti grammi di Ossigeno vengono richiesti per bruciare completamente 85,6 grammi di Carbonio? E quanti grammi di CO_2 si formeranno? La reazione (da bilanciare) è: $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- **4.** $H_2SO_4 + Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2O$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto Idrossido di Alluminio $Al(OH)_3$ e' necessario per far reagire completamente 15 g di Acido Solforico H_2SO_4 ? Quanto Solfato di Alluminio $Al_2(SO_4)_3$ si formerà da tale reazione?
- 5. HI + $Mg(OH)_2 \rightarrow MgI_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto Ioduro di Magnesio MgI_2 si produce facendo reagire 30 g di Acido Iodidrico HI con 40 g di Idrossido di Magnesio $Mg(OH)_2$. Quale dei due reagenti rimane senza aver reagito completamente alla fine della reazione e in che quantità?
- **6.** $H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di Acido Ortofosforico H_3PO_4 sono richiesti per reagire completamente con 75 g di Idrossido di Calcio $Ca(OH)_2$. Quanto $Ca_3(PO_4)_2$ si forma da tale reazione?
- 7. $P + O_2 \rightarrow P_2O_5$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto Fosforo P e quanto Ossigeno O_2 sono necessari per produrre 1000 grammi di Anidride Fosforica P_2O_5 . Se facessimo reagire 500 grammi di Fosforo con 500 grammi di Ossigeno, quanta Anidride Fosforica si otterrebbe?
- 8. $ZnS + O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di ossido di zinco si formano per forte riscaldamento in aria di 1 kg di ZnS.
- 9. Al + $Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + Cr$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto cromo metallico si può ottenere da una miscela di 5 kg di alluminio e di 20 kg di ossido cromico e quale reagente resta alla fine della reazione e in che quantità.
- **10.** Quanti chilogrammi di acido solforico (H₂SO₄) possono essere preparati da un chilogrammo di minerale cuprite (Cu₂S), se ciascun atomo di zolfo della cuprite viene convertito in una molecola di acido?
- 11. Quando il rame Cu è riscaldato con un eccesso di zolfo S si forma Cu₂S. Calcolare quanti grammi di solfuro rameico Cu₂S possono essere prodotti da 100 g di rame riscaldato con 50 g di zolfo, che reagente rimane alla fine della reazione e in che quantità.
- **12.** Il biossido di manganese può essere trasformato in manganato di potassio (K₂MnO₄) e successivamente in permanganato (KMnO₄) secondo le seguenti reazioni:

$$MnO_2 + KOH + O_2 \rightarrow K_2MnO_4 + H_2O$$

 $K_2MnO_4 + CO_2 + H_2O \rightarrow KMnO_4 + KHCO_3 + MnO_2$

dopo aver bilanciato, calcolare quanto ossigeno è necessario per preparare 100 g di permanganato di potassio.

- **13**. Quanti grammi di ossigeno O₂ sono richiesti per ossidare completamente 85,6 g di carbonio C ad anidride carbonica CO₂? Quante moli di CO₂ si formano? Quanto ossigeno è necessario per ossidare la stessa quantità di carbonio ad ossido di carbonio CO? Quante moli di CO si formano?
- 14. Nella decomposizione del clorato di potassio ($KClO_3$) in ossigeno (O_2) e cloruro di potassio (KCl) si formano 64,2 g di ossigeno. Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di cloruro di potassio vengono prodotti.
- 15. $Mg(OH)_2 + HNO_2 \rightarrow Mg(NO_2)_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di $Mg(NO_2)_2$ si otterranno, disponendo di 8,2 g di idrossido di magnesio $(Mg(OH)_2)$ e di acido nitroso (HNO_2) in eccesso.
- 16. $NaIO_3 + NaHSO_3 \rightarrow NaHSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O + I_2$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto iodato (NaIO₃) e quanto bisolfito (NaHSO₃) sono necessari per produrre 1 kg di I₂.
- 17. Fe + $O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ Dopo aver bilanciato, calcolare che massa di ossido ferrico (Fe_2O_3) può essere ottenuta per completa ossidazione di 100 g di ferro.
- 18. Quanti grammi di acido solforico (H_2SO_4) possono essere ottenuti da 1 Kg di pirite (FeS_2) secondo le seguenti reazioni (da bilanciare):

$$\begin{aligned} \operatorname{FeS}_2 + \operatorname{O}_2 &\to \operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{SO}_2 \\ \operatorname{SO}_2 + \operatorname{O}_2 &\to \operatorname{SO}_3 \\ \operatorname{SO}_3 + \operatorname{H}_2\operatorname{O} &\to \operatorname{H}_2\operatorname{SO}_4 \end{aligned}$$

- 19. Una miscela di 100 g di H₂ e 100 g di O₂ è sottoposta ad una scarica elettrica in modo che si formi acqua. Calcolare quanti grammi di acqua si producono.
- 20. Il perclorato di potassio (KClO₄) può essere ottenuto attraverso la seguente serie di reazioni (da bilanciare):

$$Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O$$

 $KClO \rightarrow KCl + KClO_3$
 $KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl$

Calcolare quanti grammi di Cl₂ sono necessari per preparare 100 g di perclorato.

- **21.** Dopo aver bilanciato la seguente reazione $CaH_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$ calcolare quanti grammi di idrogeno possono essere prodotti da 50 g di idruro (CaH₂).
- 22. Bi + $HNO_3 + H_2O \rightarrow Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + NO$ Dopo aver bilanciato calcolare quanti grammi di nitrato di bismuto pentaidrato $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ si possono formare da 10,4 g di bismuto
- 23. Il solfuro di carbonio può essere prodotto dalla seguente reazione: $C + SO_2 \rightarrow CS_2 + CO$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto solfuro (CS₂) si può produrre da 450 kg di anidride solforosa (SO₂).
- 24. L'acido azotidrico (HN₃) può essere preparato attraverso la seguente serie di reazioni:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

 $4NH_3 + Cl_2 \rightarrow N_2H_4 + 2NH_4Cl$
 $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$
 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$
 $2NO_2 + 2KOH \rightarrow KNO_2 + KNO_3 + H_2O$
 $2KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2HNO_2$
 $N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$

Calcolare quanto idrogeno H₂ e quanto cloro Cl₂ sono necessari per preparare 100 g di acido azotidrico.

25. Date le seguenti reazioni (da bilanciare):

Pb + HNO₃
$$\rightarrow$$
 Pb(NO₃)₂ + H₂
Ag₂O + HNO₃ \rightarrow AgNO₃ + H₂O
Bi(OH)₃ + HNO₃ \rightarrow Bi(NO₃)₃ + H₂O

Calcolare quanti grammi di acido nitrico (HNO $_3$) è necessario impiegare nei tre casi volendo ottenere in ciascuno di essi 200 g di sale, rispettivamente Pb(NO $_3$) $_2$, AgNO $_3$ e Bi(NO $_3$) $_3$.

26. Il bicromato di potassio $(K_2Cr_2O_7)$ ossida l'acido solfidrico (H_2S) a zolfo elementare (S) in ambiente acido secondo la seguente reazione $K_2Cr_2O_7 + H_2S + HCl \rightarrow CrCl_3 + KCl + S + H_2O$

Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di bicromato sono necessari ad ossidare 15 g di acido solfidrico e quanto cloruro cromico (CrCl₃) si forma.

- 27. Data la reazione (da bilanciare) BaCl₂ + H₂SO₄ \rightarrow BaSO₄ \downarrow + HCl calcolare quanti grammi di solfato (BaSO₄) si formano facendo reagire 500 g di cloruro (BaCl₂) con 100 g di acido solforico (H₂SO₄). Calcolare inoltre quale dei due reagenti non reagisce completamente ed in che quantità si trova al termine della reazione.
- 28. Data la reazione (da bilanciare) $MgCl_2 + AgNO_3 \rightarrow AgCl_{\downarrow} + Mg(NO_3)_2$ calcolare quanti grammi di cloruro di argento (2AgCl) e di nitrato di magnesio (Mg(NO₃)₂) si formano facendo reagire 150 g di cloruro di magnesio (MgCl₂). Calcolare inoltre quanti grammi di nitrato di argento (AgNO₃) vengono consumati.

29. BaCl₂ + AgNO₃
$$\rightarrow$$
 AgCl + Ba(NO₃)₂

Ad una soluzione contenente 40 g di cloruro di bario BaCl₂ vengono aggiunti 50 g di nitrato di argento AgNO₃. Calcolare quanti grammi di cloruro di argento AgCl precipitano e quanti grammi di cloruro di bario rimangono in soluzione.

30. Dopo aver bilanciato le seguenti reazioni:

$$Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O$$

 $KClO \rightarrow KCl + KClO_3$

calcolare quanti grammi di cloro (Cl₂) sono necessari per preparare 250 g di clorato di potassio (KClO₃).

31. Nella fermentazione alcoolica i monosaccaridi come il glucosio vengono trasformati in alcool etilico e anidride carbonica, secondo la seguente reazione (da bilanciare) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2OH + CO_2$

Calcolare quanti grammi di zucchero sono necessari per produrre 1000 g di alcool etilico e quante moli di anidride carbonica si generano.

32. 40,5 g di alluminio vengono introdotti in una soluzione che contiene 146 g di HCl.

Calcolare quante moli di idrogeno si formano. Calcolare inoltre quale dei due reagenti è presente in eccesso e quante moli rimangono senza aver reagito alla fine della reazione.

La reazione (da bilanciare) è la seguente

$$\mathrm{Al} + \mathrm{HCl} \rightarrow \mathrm{H}_2 + \mathrm{AlCl}_3$$

Risposte

1. (2,2-2,1) 0,5g **4.** (3,2-1,6) 8,0g 17,4g **7.** (4,5-2) 436,4 g 563,6g 887,2g **10.** 616,2g **13.** 228,1g 7,13mol 114,0g 7,13mol **16.** (2,5-3,2,1,1) 1,56 kg 2,05 kg **19.** (2,1-2) 112,6g **22.** (1,4,3-1,1) 24,1g **25.** 76,1g 74,2g 95,7g

28. (1,2-2,1) 535,3g 451,6g 233,7g

31. (1-2,2) 1955,3g 21,7 mol

2. (1,3-2) 11,3g

5. (2,1-1,2) 32,6g 33,2g Mg(OH)₂ **6.** (2,3-1,6) 66,1 g 104,7g

8. (2,3-2,2) 835g **11.** 125,2g 24,8g S

14. (2-3,2) 99,7g **17.** (4,3-2) 143,0g

20.(1,2-1,1,1)(3-2,1)(4-3,1)204,7g **21**. (1,2-1,2) 4,8g

23. (5,2-1,4) 267,4g **26.** (1,3,8-2,2,3,7) 43,2g 46,5g

29. (1,2-2,1) 42,2g 9,4g **32**. (2,6-3,2) 2 mol H₂ 0,17 mol Al

24. 42,2g 164,8g **27.** (1,1-1,2) 238,0g 287,7g BaCl₂

30. (1,2-1,1,1) (3-2,1) 433,9g

3. (1,1-1) 228,1g 313,7g

15. (1,2-1,2) 16,4 g

9. (2,1-1,2) 9.635g 5.917g Cr_2O_3

12. (2,4,1-2,2) (3,4,2-2,4,1) 15,2g

18. (4,11-2,8) (2,1-2) (1,1-1) 1,635 kg

Conversione 'composizione percentuale/formula'

Date le seguenti composizioni percentuali (in massa), determinare le corrispondenti formule minime

1) 3,09% H 31,60% P 75,92% C 6,37% H

65,31% O 17.71% N 2) 75,27% Sb 4) 44.87% Mg

24,73% O 18.39% S

36.73%O

Determinare la composizione percentuale dei seguenti composti

5) Fe_2O_3

6) CaO

7) $Mg(NO_3)_2$

8) Na₂SO₄

9) NH₄HCO₃

10) $C_6H_{12}O_6$

Determinare la formula molecolare delle seguenti sostanze di cui si conosce il peso molecolare e i risultati dell'analisi quantitativa, espressi come massa dei singoli elementi costituenti il campione analizzato 329,6g O

11) Pr = 34.01 u12) Pr = 30,07 u

13) Pr = 176,12 u

14) Pr = 194,19 u15) Pr = 162,23 u 20,74 g H 99,86 g C 8,18 mg C

247,40 mg C

59,23 mg C

25,14g H 0,92 mg H 25,95 mg H

6,96 mg H

10,90 mg O 144,26 mg N 82,39 mg O 13,81 mg N

Risposte

1) H₃PO₄ 2) Sb₂O₅ 7) 16,4% Mg 18,9% N

64.7% O

3) C_5H_5N

4) K₂SO₄

5) 70% Fe 30%O

6) 71,5% Ca 28,5% O

(H +1 B +3 O -2)

15,2% C **9**) 17,7%N 6,4% H

60,7% O

8) 32,4% Na 22,6% S **10**) 40,0% C

45.0% O 6,7% H 53,3% O

11) H₂O₂

12) C_2H_6

13) C₆H₈O₆ (ac. Ascorbico - vit.C)

14) $C_8H_{10}N_4O_2$ (caffeina)

15) $C_{10}H_{14}N_2$ (nicotina)

Numero di ossidazione e nomenclatura 7

Calcolare il nox di ciascun elemento dei sequenti composti, quindi scrivere il nome del composto

ZnCl₂ FeSO₄ KMnO₄ NaClO KNO₂ Fe₂(SO₄)₃ HF CuO P₂O₃ LiClO₃ SO₂ Nal NaHSO₄ CO₂ Ca(IO₄)₂ H₂S Ba(OH)₂ PbBr₂ AIPO₃ HBrO₄ H₃BO₃

Acido Ortoborico

Risposte

Cloruro di Zinco	(Zn +2 Cl -1)
Solfato Ferroso	(Fe +2 S +6 O -2)
Permanganato di Potassio	(K+1 Mn+7 O-2)
Ipoclorito di Sodio	(Na+1 Cl+1 O-2)
Nitrito di Potassio	(K +1 N +3 O-2)
Solfato Ferrico	(Fe+3 S +6 O-2)
Acido Fluoridrico	(H +1 F -1)
Ossido Rameico	(Cu +2 O -2)
Anidride Fosforosa	(P +3 O -2)
Clorato di Litio	(Li+1 Cl+5 O-2)
Anidride Solforosa	(S +4 O -2)

Ioduro di Sodio	(Na +1 I -1)
Solfato Monoacido di Sodio	(Na+1 H+1 S+6 O-2)
Anidride Carbonica	(C +4 O -2)
Periodato di Calcio	(Ca +2 I +7 O -2)
Acido Solfidrico	(H +1 S -2)
Idrossido di Bario	(Ba+2 H +1 O -2)
Bromuro Piomboso	(Br -1 Pb +2)
Ortofosfito di Alluminio	(AI +3 P +3 O -2)
Acido Perbromico	(H +1 Br +7 O -2)

2. Scrivere in formule e bilanciare

- Carbonato di sodio + Idrossido di Calcio → Idrossido di Sodio + Carbonato di Calcio
- 2. Nitrato di Argento + Cloruro Ferrico → Cloruro di Argento + Nitrato Ferrico
- 3. Acido Solfidrico + Idrossido Piomboso → Solfuro Piomboso + Acqua
- 4. Anidride Solforosa + Idrossido di Sodio → Solfito di Sodio + Acqua
- 5. Solfito Monoacido di Potassio + Acido Cloridrico → Acido Solforoso + Cloruro di Potassio
- 6. Solfuro di Zinco + Ossigeno → Ossido di Zinco + Anidride Solforosa
- 7. Clorato di Potassio → Cloruro di Potassio + Ossigeno
- 8. Acido Iodidrico + Acido Solforico → Anidride Solforosa + Acqua + Iodio (I₂)
- 9. Stagno + Acido Nitrico → Ossido Stannico + Biossido di Azoto + Acqua
- 10. Carbonato Monoacido di Calcio →, Carbonato di Calcio + Acqua + Anidride Carbonica
- 11. Solfuro Piomboso + Ossigeno → Ossido Piomboso + Anidride Solforosa
- 12. Ossido Stannico + Carbonio → Stagno + Ossido di Carbonio

Risposte

```
1. Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3
```

2.
$$3AgNO_3 + FeCl_3 \rightarrow 3AgCl + Fe(NO_3)_3$$

3.
$$H_2S$$
 + $Pb(OH)_2$ \rightarrow PbS + $2H_2O$

4.
$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

5. KHSO₃ + HCl
$$\rightarrow$$
 H₂SO₃ + KCl

6.
$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

7.
$$2KCIO_3 \rightarrow 2KCI + 3O_2$$

8.
$$2HI + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + 2H_2O + I_2$$

9. Sn +
$$4HNO_3 \rightarrow SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

10.
$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

11. 2PbS +
$$3O_2$$
 \rightarrow 2PbO + $2SO_2$

12.
$$SnO_2 + 2C \rightarrow Sn + 2CO$$

3. Riscrivi in formule le reazioni, completandole con i prodotti di reazione, gli opportuni coefficienti stechiometrici ed i nomi dei prodotti

- 1. anidride solforosa + acqua →
- 2. anidride clorica + ossido ferroso →
- 3. acido ortofosforoso + ossido rameico \rightarrow
- 4. ossido di cesio + acqua →
- 5. anidride fosforica + acqua \rightarrow
- 6. ossido piombico + anidride carbonica \rightarrow
- 7. carbonato di sodio + idrossido di calcio →
- 8. cloruro di sodio + acido solforico →.....
- 9. fluoruro di sodio + idrossido di magnesio →
- 10. ossido di litio + anidride carbonica →
- 11. ossido di sodio + anidride nitrosa →
- 12. carbonato di calcio + acido cloridrico →
- 13. idrossido di bario + acido solforico \rightarrow
- 14. idrossido di bario + anidride carbonica \rightarrow
- 15. idrossido di alluminio + acido ortofosforico →
- 16. ossido rameico + acido solforico →
- 17. idrossido di sodio + acido nitrico →.....
- 18. carbonato di calcio + acido cloridrico →
- 19. solfuro ferroso + acido solforico →
- 20. bromuro di potassio + acido nitrico →
- 21. nitrato di argento + cloruro ferrico →
- 22. cloruro piomboso + acido solfidrico →
- 23. carbonato monoacido di sodio + acido nitroso $\rightarrow ...$
- 24. idrossido di alluminio + acido cianidrico →
- 25. acido ipocloroso + idrossido di bario →
- 26. acido carbonico + idrossido ferrico →
- 27. acido cromico + idrossido di magnesio →
- 28. acido bromidrico + idrossido di magnesio →
- 29. idrossido mercuroso + acido solfidrico \rightarrow
- 30. acido nitroso + idrossido di sodio →

- 31. acido cianidrico + idrossido di potassio \rightarrow
- 32. acido nitrico + idrossido rameico →.....
- 33. acido solfidrico + idrossido piomboso \rightarrow
- 34. acido fluoridrico + idrossido di calcio \rightarrow
- 35. acido carbonico + idrossido di calcio \rightarrow
- 36. acido cloridrico + idrossido di bario \rightarrow
- 37. acido dicromico + idrossido di potassio →
- 38. acido solforico + idrossido di litio \rightarrow
- 39. anidride silicica + acido fluoridrico →
- 40. solfito di sodio + acido cloridrico →
- 41. anidride solforosa + idrossido di sodio →.....
- 41. alliulue soliolosa + lulossido di sodio →.....
- 42. solfito monoacido di potassio + acido cloridrico \rightarrow ...
- 43. Ossido di Sodio + anidride nitrosa →
- 44. ossido di potassio + anidride nitrica \rightarrow
- 45. anidride solforica + acqua →
- 46. Ossido di Calcio + Anidride carbonica $\rightarrow \dots$
- 47. Acido Solforico + Fluoruro di Calcio $\rightarrow \dots$
- 48. Cloruro Arsenioso + Acido Solfidrico →
- 49. acido solfidrico + nitrato di argento $\rightarrow \dots$
- 50. nitrato di cadmio + acido solfidrico $\rightarrow \dots$
- 51. cloruro di sodio + acido solforico →
- 52. idrossido di bario + acido solforico →
- 53. anidride arseniosa + acqua →
- 53. anique arseniosa + acqua →
- 54. acido carbonico + idrossido di potassio $\rightarrow \dots$
- 55. acido cianidrico + idrossido di potassio $\rightarrow \dots$
- 56. acido metarsenico + acqua →
- 57. acido silicico + idrossido di litio \rightarrow
- 58. acido solfidrico + idrossido di calcio →
- 59. anidride nitrica + ossido di magnesio →
- 60. acido cloroso + ammoniaca →

Risposte

1) SO ₂ + H ₂ O → H ₂ SO ₃	Acido solforoso
2) $Cl_2O_5 + FeO \rightarrow Fe(ClO_3)_2$	Clorato ferroso
3) $2H_3PO_3 + 3CuO \rightarrow Cu_3(PO_3)_2 + 3H_2O$	Fosfito rameico + acqua
4) $Cs_2O + H_2O \rightarrow 2CsOH$	Idrossido di cesio
5) $P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$	Acido metafosforico
6) $PbO_2 + 2CO_2 \rightarrow Pb(CO_3)_2$	Carbonato piombico
	Idrossido di sodio + carbonato di calcio
7) $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3$ 8) $2NaCI + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCI$	Solfato di sodio + acido cloridrico
9) $2NaF + Mg(OH)_2 \rightarrow MgF_2 + 2NaOH$	Fluoruro di magnesio + idrossido di sodio
10) Li ₂ O + CO ₂ \rightarrow Li ₂ CO ₃	Carbonato di litio
11) $Na_2O + N_2O_3 \rightarrow 2NaNO_2$	Nitrito di sodio
	Cloruro di calcio + acido carbonico
$\begin{array}{c} 12) \text{ CaCO}_3 + 2\text{HCI} \rightarrow \text{CaCI}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 \\ \hline \end{array}$	Solfato di bario + acqua
13) $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2H_2O$	Carbonato di bario + acqua
14) $Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$	<u>-</u>
15) $AI(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow + AIPO_4 + 3H_2O$	Fosfato di alluminio + acqua
16) $CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$	Solfato rameico + acqua
17) NaOH + HNO ₃ \rightarrow NaNO ₃ + H ₂ O	Nitrato di sodio + acqua
18) $CaCO_3 + 2HCI \rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3$	Cloruro di calcio + acido carbonico
19) FeS + H ₂ SO ₄ → FeSO ₄ + H ₂ S	Solfato ferroso + acido solfidrico
20) $KBr + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + HBr$	Nitrato di potassio + acido bromidrico
21) $3AgNO_3 + FeCl_3 \rightarrow 3AgCl + Fe(NO_3)_3$	Cloruro di argento + nitrato ferrico
22) $PbCl_2 + H_2S \rightarrow PbS + 2HCI$	Solfuro piomboso + acido cloridrico
23) $NaHCO_3 + HNO_2 \rightarrow NaNO_2 + H_2CO_3$	Nitrito di sodio + acido carbonico
24) $AI(OH)_3 + 3HCN \rightarrow AI(CN)_3 + 3H_2O$	Cianuro di alluminio + acqua
25) $2HCIO + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(CIO)_2 + 2H_2O$	Ipoclorito di bario + acqua
26) $3H_2CO_3 + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6H_2O$	Carbonato ferrico + acqua
27) $H_2CrO_4 + Mg(OH)_2 \rightarrow MgCrO_4 + 2H_2O$	Cromato di magnesio + acqua
28) $2HBr + Mg(OH)_2 \rightarrow MgBr_2 + 2H_2O$	Bromuro di magnesio + acqua
29) $2HgOH + H_2S \rightarrow Hg_2S + 2H_2O$	Solfuro mercuroso + acqua
30) $HNO_2 + NaOH \rightarrow NaNO_2 + H_2O$	Nitrito di sodio + acqua
31) $HCN + KOH \rightarrow KCN + H_2O$	Cianuro di potassio + acqua
32) $2HNO_3 + Cu(OH)_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$	Nitrito rameico + acqua
33) $H_2S + Pb(OH)_2 \rightarrow PbS + 2H_2O$	Solfuro piomboso + acqua
34) $2HF + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2 + 2H_2O$	Fluoruro di calcio + acqua
35) $H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$	Carbonato di calcio + acqua
36) $2HCI + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$	Cloruro di bario + acqua
37) $H_2Cr_2O_7 + 2KOH \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2H_2O$	Dicromato di potassio + acqua
38) $H_2SO_4 + 2LiOH \rightarrow Li_2SO_4 + 2H_2O$	Solfato di litio + acqua
39) $SiO_2 + 4HF \rightarrow 2H_2O + SiF_4$	Fluoruro di silicio + acqua
40) $Na_2SO_3 + 2HCI \rightarrow 2NaCI + H_2SO_3$	Cloruro di sodio + acqua
41) $SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$	Solfito di sodio + acqua
42) KHSO ₃ + HCl \rightarrow KCl + H ₂ SO ₃	Cloruro di potassio + acido solforoso
43) Na ₂ O + N ₂ O ₃ → 2NaNO ₂	Nitrito di sodio
44) $K_2O + N_2O_5 \rightarrow 2KNO_3$	Nitrato di potassio
45) SO ₃ + H ₂ O → H ₂ SO ₄	Acido solforico
46) CaO + CO ₂ → CaCO ₃	Carbonato di calcio
47) $H_2SO_4 + CaF_2 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$	Solfato di calcio + acido fluoridrico
48) $2AsCl_3 + 3H_2S \rightarrow 6HCl + As_2S_3$	Acido cloridrico + solfuro arsenioso
	I .

	10.16
49) $H_2S + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2S + 2HNO_3$	Solfuro di argento + acido nitrico
50) $Cd(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow CdS + 2HNO_3$	Solfuro di cadmio + acido nitrico
51) $2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$	Solfato di sodio + acido cloridrico
52) $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2H_2O$	Solfato di bario + acqua
53) $As_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HAsO_2$	Acido metarsenioso
54) $H_2CO_3 + KOH \rightarrow KHCO_3 + H_2O$	Idrogeno carbonato di potassio + acqua
55) $HCN + KOH \rightarrow KCN + H_2O$	Cianuro di potassio + acqua
56) $HAsO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4$	Acido ortoarsenico
57) $H_4SiO_4 + 2LiOH \rightarrow Li_2H_2SiO_4 + 2H_2O$	Di idrogeno silicato di litio + acqua
58) $H_2S + Ca(OH)_2 \rightarrow CaS + 2H_2O$	Solfuro di calcio + acqua
59) $N_2O_5 + MgO \rightarrow Mg(NO_3)_2$	Nitrato di magnesio
$60)$ NH ₃ + HClO ₂ \rightarrow NH ₄ ClO ₂	Clorito di ammonio
61) $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$	Acido solforoso
62) $Cl_2O_5 + FeO \rightarrow Fe(ClO_3)_2$	Clorato ferroso
63) $2H_3PO_3 + 3CuO \rightarrow Cu_3(PO_3)_2 + 3H_2O$	Fosfato rameico + acqua
64) Cs ₂ O + H ₂ O → 2CsOH	Idrossido di cesio
65) P ₂ O ₅ + H ₂ O → 2HPO ₃	Acido metafosforico
66) PbO ₂ + 2CO ₂ → Pb(CO ₃) ₂	Carbonato piomboso
$_{67)}$ Na ₂ CO ₃ + Ca(OH) ₂ \rightarrow 2NaOH + CaCO ₃	Idrossido di sodio + carbonato di calcio
68) $2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$	Solfato di sodio + acido cloridrico
69) $2NaF + Mg(OH)_2 \rightarrow MgF_2 + 2NaOH$	Fluoruro di magnesio + idrossido di sodio
70) $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$	Carbonato di litio
71) $Na_2O + N_2O_3 \rightarrow 2NaNO_2$	Nitrito di sodio
$72)$ CaCO ₃ + 2HCl \rightarrow CaCl ₂ + H ₂ CO ₃	Cloruro di calcio + acido carbonico
73) $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2H_2O$	Solfato di bario + acqua
74) $Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$	Carbonato di bario + acqua
75) $AI(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow + AIPO_4 + 3H_2O$	Fosfato di alluminio + acqua
76) $CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$	Solfato rameico + acqua
77) NaOH + $HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$	Nitrato di sodio + acqua
78) $CaCO_3 + 2HCI \rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3$	Cloruro di calcio + acido carbonico
79) $FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S$	Solfato ferroso + acido solfidrico
80) KBr + $HNO_3 \rightarrow KNO_3 + HBr$	Nitrato di potassio + acido bromidrico
	•

4. Scrivi il nome dei seguenti composti ed esegui la reazione di dissociazione ionica

1) H ₃ PO ₃	2) $Cu_3(PO_3)_2$	3) CsOH	4) HPO ₃) NaCl
6) H ₂ SO ₄	7) Na ₂ SO ₄	8) HCl	9) NaF	10) Mg(OH) ₂
11) MgF ₂	12) NaOH	13) Al(OH) ₃	14) AlPO ₄	15) AgNO ₃
16) FeCl ₃	17) AgCl	18) $Fe(NO_3)_3$	19) HCN	20) Al(CN) ₃
21) HClO	22) Ba(OH) ₂	23) Ba(ClO) ₂	$_{24)}$ $H_{2}CO_{3}$	25) Fe(OH)3
26) HgOH	27) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$	28) H ₂ S	29) Hg ₂ S	30) K ₂ Cr ₂ O ₇
31) H ₂ SO ₄	32) LiOH	33) SiF ₄	$_{34)} As_2 S_3$	35)Ag ₂ S
36) HNO ₃	37) Na ₂ CO ₃	38) KNO ₃	39) Na ₂ CrO ₄	40)KNO ₂
41) KBrO ₃	42) Na ₂ HAsO ₃	43) H ₃ AsO ₄	44) NaNO ₂	45) LiNO ₃
46) K ₂ SO ₃	47) Na ₂ SO ₄	48) Pb(NO ₃) ₂	$_{49)}$ H_3 AsO $_3$	50) SnCl ₂
51) PbCl ₄	52) KIO ₃	53) FeS ₂	54) NaHSO ₄	55) KClO ₄
56) LiClO ₃	57) Ca(OH) ₂	58) NaIO ₃	59) NaHSO ₃	60) ZnSO ₄
61) Na ₂ CrO ₄	62) KNO ₂	63) MnSO ₄	64) $Fe_2(SO_4)_3$	65) HI
66) NaI	67) AsCl ₃	68) Cu(HSO ₄) ₂	69) BCl ₃	70) $(NH_4)_2Cr_2O_7$
71) NaCN	72) $(NH_4)_2SO_4$	73) KH ₃ SiO ₄	74) MgHPO ₄	75) KMnO ₄

<u>Risposte</u>

<u>Risposte</u>			
1) Acido ortofosforoso	H_3PO_3	\rightarrow	$3H^+ + PO_3^{3-}$
2) Ortoosfito rameico	$Cu_3(PO_3)_2$	\rightarrow	$3Cu^{2+} + 2PO_3^{3-}$
3) Idrossido di Cesio	CsOH	\rightarrow	$Cs^+ + OH^-$
4) Acido metafosforico	HPO_3	\rightarrow	$H^+ + PO_3^-$
5) Cloruro di sodio	NaCl	\rightarrow	$Na^+ + Cl^-$
6) Acido solforico	H_2SO_4	\rightarrow	$2H^{+} + SO_{4}^{2-}$
7) Solfato di sodio	Na ₂ SO ₄	\rightarrow	$2Na^{+} + SO_{4}^{2-}$
8) Acido cloridrico	HCl	\rightarrow	$H^+ + Cl^-$
9) Fluoruro di sodio	NaF	\rightarrow	$Na^+ + F^-$
10) Idrossido di magnesio	$Mg(OH)_2$	\rightarrow	$Mg^{2+} + 2OH^{-}$
11) Fluoruro di magnesio	MgF_2	\rightarrow	$Mg^{2+} + 2F^{-}$
12) Idrossido di sodio	NaOH	\rightarrow	$Na^+ + OH^-$
13) Idrossido di alluminio	$Al(OH)_3$	\rightarrow	$A1^{3+} + 3OH^{-}$
14) Fosfato di alluminio	AlPO ₄	\rightarrow	$Al^{3+} + PO_4^{3-}$
15) Nitrato di argento	AgNO ₃	\rightarrow	$Ag^+ + NO_3^-$
16) Cloruro ferrico	FeCl ₃	\rightarrow	$Fe^{3+} + 3Cl^{-}$
17) Cloruro di argento	AgCl	\rightarrow	$Ag^+ + Cl^-$
18) Nitrato ferrico	$Fe(NO_3)_3$	\rightarrow	$Fe^{3+} + 3NO_3$
19) Acido cianidrico	HCN	\rightarrow	$H^+ + CN^-$
20) Cianuro di alluminio	$Al(CN)_3$	\rightarrow	$Al^{3+} + 3CN^{-}$
21) Acido ipocloroso	HClO	\rightarrow	$H^+ + ClO^-$
22) Idrossido di bario	$Ba(OH)_2$	\rightarrow	$Ba^{2+} + 2OH^{-}$
23) Ipoclorito di bario	$Ba(ClO)_2$	\rightarrow	$Ba^{2+} + 2C1O^{-}$
24) Acido carbonico	H_2CO_3	\rightarrow	$2H^{+} + CO_{3}^{2-}$
25) Idrossido ferrico	Fe(OH) ₃	\rightarrow	$Fe^{3+} + 3OH^{-}$
26) Idrossido mercuroso	HgOH	\rightarrow	$Hg^+ + OH^-$
27) Carbonato ferrico	$Fe_2(CO_3)_3$	\rightarrow	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-}$
28) Acido solfidrico	H_2S	\rightarrow	$2H^+ + S^{2-}$
29) Solfuro mercuroso	Hg_2S	\rightarrow	$2Hg^+ + S^{2-}$
30) bicromato di potassio	$K_2Cr_2O_7$	\rightarrow	$2K^{+} + Cr_{2}O_{7}^{2-}$
31) Acido solforico	H_2SO_4	\rightarrow	$2H^{+} + SO_{4}^{2-}$
32) Idrossido di litio	LiOH	\rightarrow	$Li^+ + OH^-$
33) Fluoruro di silicio	SiF ₄	\rightarrow	$\mathrm{Si}^{4+} + 4\mathrm{F}^{-}$
34) Solfuro arsenioso	As_2S_3	\rightarrow	$2As^{3+} + 3S^{2-}$
35) Solfuro di argento	Ag_2S	\rightarrow	$2Ag^{+} + S^{2-}$
36) Acido nitrico	HNO_3	\rightarrow	$H^+ + NO_3^-$
37) Carbonato di sodio	Na ₂ CO ₃	\rightarrow	$2Na^{+} + CO_{3}^{2-}$
38) Nitrato di potassio	KNO ₃	\rightarrow	$K^+ + NO_3^-$
39) Cromato di sodio	Na ₂ CrO ₄	\rightarrow	$2Na^{+} + CrO_4^{2-}$

40) Nitrito di potassio	KNO ₂	\rightarrow	$K^+ + NO_2^-$
41) Bromato di potassio	KBrO ₃	\rightarrow	$K^+ + BrO_3^-$
42) Idrogenoarsenito di sodio	Na ₂ HAsO ₃	\rightarrow	$2Na^{+} + HAsO_3^{2-}$
43) Acido ortoarsenico	H ₃ AsO ₄	\rightarrow	$3H^{+} + AsO_{4}^{3-}$
44) Nitrito di sodio	NaNO ₂	\rightarrow	$Na^+ + NO_2^-$
45) Nitrato di litio	LiNO ₃	\rightarrow	$Li^+ + NO_3$
46) Solfito di potassio	K_2SO_3	\rightarrow	$2K^{^{+}}+SO_{3}^{^{2\text{-}}}$
47) Solfato di sodio	Na_2SO_4	\rightarrow	$2Na^{+} + SO_{4}^{2-}$
48) Nitrato piomboso	$Pb(NO_3)_2$	\rightarrow	$Pb^{2+} + 2NO_3$
49) Acido ortoarsenioso	H_3AsO_3	\rightarrow	$3H^{+} + AsO_{3}^{3-}$
50) Cloruro stannoso	$SnCl_2$	\rightarrow	$\operatorname{Sn}^{2+} + 2\operatorname{Cl}^{-}$
51) Cloruro piombico	PbCl ₄	\rightarrow	$Pb^{4+} + 4Cl^{-}$
52) Iodato di potassio	KIO ₃	\rightarrow	$K^+ + IO_3^-$
53) Disolfuro ferroso	FeS_2	\rightarrow	$Fe^{2+} + S_2^{2-}$
54) Idrogenosolfato di sodio	NaHSO ₄	\rightarrow	$Na^+ + HSO_4^-$
55) Perclorato di potassio	KClO ₄	\rightarrow	$K^+ + ClO_4$
56) Clorato di litio	LiClO ₃	\rightarrow	$Li^+ + ClO_3^-$
57) Idrossido di calcio	Ca(OH) ₂	\rightarrow	$Ca^{2+} + 2OH^{-}$
58) Iodato di sodio	NaIO ₃	\rightarrow	$Na^+ + IO_3^-$
59) Idrogenosolfito di sodio	NaHSO ₃	\rightarrow	$Na^+ + HSO_3^-$
60) Solfato di zinco	$ZnSO_4$	\rightarrow	$Zn^{2+} + SO_4^{2-}$
61) Cromato di sodio	Na_2CrO_4	\rightarrow	$Na^+ + CrO_4^{2-}$
62) Nitrito di potassio	KNO ₂	\rightarrow	$K^+ + NO_2^-$
63) Solfato manganoso	$MnSO_4$	\rightarrow	$Mn^{2+} + SO_4^{2-}$
64) Solfato ferrico	$Fe_2(SO_4)_3$	\rightarrow	$2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$
65) Acido iodidrico	HI	\rightarrow	$H^+ + I^-$
66) Ioduro di sodio	NaI	\rightarrow	$Na^+ + I^-$
67) Cloruro arsenioso	AsCl ₃	\rightarrow	$As^{3+} + 3Cl^{-}$
68) Idrogenosolfato rameico	$Cu(HSO_4)_2$	\rightarrow	$Cu^{2+} + 2HSO_4$
69) Cloruro di boro	BCl ₃	\rightarrow	$B^{3+} + 3Cl^{-}$
70) Dicromato di ammonio	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	\rightarrow	$2NH_4^+ + Cr_2O_7^{-2}$
71) Cianuro di sodio	NaCN	\rightarrow	$Na^+ + CN^-$
72) Solfato di ammonio	$(NH_4)_2SO_4$	\rightarrow	$2NH_4^+ + SO_4^{2-}$
73) Triidrogenosilicato di potassio	KH ₃ SiO ₄	\rightarrow	$K^+ + H_3 SiO_4^-$
74) Idrogenofosfato di magnesio	$MgHPO_4$	\rightarrow	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$
75) Permanganato di potassio	$KMnO_4$	\rightarrow	$K^+ + MnO_4^-$

8 Concentrazione delle soluzioni acquose

Problemi risolti

Si tenga presente che in genere i volumi, a differenza delle masse, non sono additivi. Ad esempio miscelando $20.2 \, \text{mL}$ (pari a 23 g) di acido solforico al 20% (p/p) con $41.8 \, \text{mL}$ (pari a 77 g) di soluzione al 98% (p/p) si ottengono $55.6 \, \text{mL}$ (pari a $100 \, \text{g}$) di soluzione all'80% (p/p) e non $20.2 + 41.8 = 60 \, \text{mL}$.

Tuttavia dove non specificato si assuma per semplicità che i soluti abbiano la stessa densità dell'acqua (1 g/mL) e che i volumi siano additivi.

A) Dopo aver disciolto 86,4 g di H_2SO_4 (densità 1,85 g/mL) in 233,6 g di acqua si ottiene una soluzione di densità 1,198 g/mL. Calcolare la molarità, la molalità, la frazione molare, la percentuale in peso C(p/p), la concentrazione in g/L , la percentuale in volume C(v/v) e la normalità relativa ad una reazione in cui l'acido impegna entrambi gli ioni H^+ .

calcoliamo la molarità M

$$M = \frac{n}{V} = \frac{\frac{W_{H_2SO_4}}{P_m}}{\frac{W_{soluz}}{d}} = \frac{\frac{86,4g}{98g/mol}}{\frac{(0,0864+0,2336)Kg}{1,198Kg/1}} = 3,30 \text{ mol/l}$$

calcoliamo la molalità

$$m = \frac{n}{W_{\text{soly}}} = \frac{\frac{W_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{m}}}}{W_{\text{soly}}} = \frac{\frac{86.4g}{98g / \text{mol}}}{0.2336 \text{Kg}} = 3.77 \text{mol/Kg}$$

Calcoliamo la frazione molare

$$\chi = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{tot}}} = \frac{\frac{W_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{m}}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{\frac{86.4}{98}}{\frac{233.6}{18} + \frac{86.4}{98}} = 0,064$$

Calcoliamo la percentuale in peso

$$C_{(p/p)} = \frac{W_{\text{soluto}}}{W_{\text{soluz}}} 100 = \frac{86,4}{86,4 + 233,6} 100 = 27\%$$

Calcoliamo la concentrazione in g/L

$$C_{(p/v)} = \frac{W_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluz}}} = \frac{W_{\text{soluto}}}{\frac{W_{\text{soluz}}}{d}} = \frac{86,4}{0,320/1,198} = 323,5g/1$$

Calcoliamo la percentuale in volume

$$C_{(v/v)} = \frac{V_{soluto}}{V_{soluz}} 100 = \frac{W_{soluto}}{W_{soluz}} 100 = \frac{86,4}{1,85} 100 = 17,48\%$$

Calcoliamo la normalità

$$N = \frac{n_{eq}}{V_{soluz}} = \frac{\frac{W_{soluto}}{P_{eq}}}{\frac{W_{soluz}}{d_{soluz}}} = \frac{\frac{W_{soluto}}{P_{m}/n_{H^{+}}}}{\frac{W_{soluz}}{d_{soluz}}} = \frac{\frac{86,4}{98/2}}{\frac{98/2}{0,320}} = 6,6eq/l$$

B) Calcolare la molarità e la molalità di una soluzione di acido nitrico contenente il 37,23% (p/p) di acido, sapendo che la sua densità è pari a 1,19 g/mL

100 g di soluzione contengono 37,23 g di acido nitrico e 62,77 g di acqua. 100g di di soluzione corrispondono ad un volume in litri

$$V_{\text{soluz}} = \frac{W_{\text{soluz}}}{d_{\text{soluz}}} = \frac{0,100 \text{Kg}}{1,19 \text{Kg}/1} = 0,0841$$

37,23 g di acido nitrico corrispondono a

$$n_{HNO_3} = \frac{W_{HNO_3}}{Pm_{HNO}} = \frac{37,23g}{63g / mol} = 0,59 moli$$

Calcoliamo ora la molarità

$$M = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{solut}}} = \frac{0.59}{0.084} = 7.0 \text{mol/l}$$

Calcoliamo infine la molalità

$$m = \frac{n_{\text{soluto}}}{W} = \frac{0.59}{0.06277} = 9.4 \text{mol/Kg}$$

C) Calcolare quanti millilitri di acido solforico concentrato al 98% (p/p) di densità 1,84 g/mL devono essere adoperati per preparare 300 mL di soluzione 2 M.

Calcoliamo quanti grammi di acido solforico sono presenti n 300 mL di soluzione 2 M

$$M = \frac{n}{V} = \frac{W/P_m}{V}$$
 da cui $W = MVP_m = 2 \times 0.300 \times 98 = 58.8g$

Dobbiamo quindi prelevare una quantità di soluzione concentrata che contenga 58,8 g di acido solforico.

1 mL di soluzione al 98% pesa W = Vd = 1 mL x 1,84 g/mL = 1,84 g

di cui il 98% è acido solforico 1,84 x 0,98 = 1,8 g di acido solforico per mL di soluzione al 98%

Se un millilitro contiene 1,8 g di acido solforico 58,8 grammi saranno contenuti in

$$\frac{58,8g}{1,8g/ml} = 32,67ml$$

Dovremmo perciò aggiungere ai 32,67 mL di acido solforico al 98% 267,33 mL di acqua per ottenere 300 mL di soluzione 2 M.

C) Avendo a disposizione una soluzione A, 3 M in NaOH ed una soluzione B, 0,2 M in NaOH, calcolare in che proporzione è necessario miscelare le due soluzioni per ottenere una soluzione 0,5 M.

Supponiamo di voler preparare 1 litro di soluzione 0,5 M miscelando V_A litri di soluzione 3 M con V_B litri di soluzione 0,2 M. Poichè le incognite sono due (V_A e V_B), sarà necessario scrivere un sistema di due equazioni nelle due incognite.

La prima equazione esprime il fatto che la somma dei due volumi miscelati deve essere pari ad un litro.

$$V_A + V_B = 1$$

La seconda che il numero di moli proveniente dalla soluzione $A(n_A)$ e presenti nel volume V_A sommate al numero di moli provenienti dalla soluzione $B(n_B)$ e presenti nel volume V_B deve essere pari a 0,5.

$$n_A + n_B = 0.5$$

ricordando che M = n/V possiamo riscrivere la seconda equazione in funzione dei volumi incogniti

$$M_A V_A + M_B V_B = 0.5$$

e sostituendo alle molarità (Ma e VA) i rispettivi valori, si ottiene il seguente sistema

$$\begin{cases} V_A + V_B = 1 \\ 3V_A + 0.2V_B = 0.5 \end{cases}$$

che risolto fornisce i seguenti valori: $V_A = 0.107 L$ $V_B = 0.893 L$

Le due soluzioni devono dunque essere miscelate nella seguente proporzione: 10,7% di A e 89,3% di B.

Problemi da risolvere

- 1. Quanti grammi di soluto vi sono in:
 - a) 1 L di una soluzione 1,5 M di Acido Solforico
 - b) 5 L di una soluzione 0,2 M di Perclorato di Sodio
 - c) 150 cc di una soluzione 3·10⁻² M di Bromuro di Argento
- 2. Calcolare la molarita', la molalita' e la frazione molare delle seguenti soluzioni
 - a) 30 g di Acido Solfidrico in 405 mL di soluzione
 - b) 2 grammi di Cianuro di Potassio in 252 mL di soluzione
 - c) 54 grammi di Anidride Perclorica in 1,554 L di soluzione.
- 3. Quanti grammi di Idrossido di Bario sono presenti 1,55 litri di una soluzione 2·10⁻¹ M.
- 4. Quanti grammi di soluto sono presenti in 52,5 mL di una soluzione 0,75 M di Acido Nitrico.
- 5. Quanti grammi di soluto sono necessari per preparare 1 litro di soluzione 0,2 M di nitrato piomboso?
- 6. Quanti grammi di cloruro di calcio devono essere aggiunti in 300 mL di acqua per ottenere una soluzione 2,46 m?
- 7. Qual è la molarità di 1,5 L di soluzione contenente 100 g di NaCI?
- 8. Calcolare la molalità di una soluzione contenente 0,65 moli di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) in 250 g di acqua.
- 9. Quanti mL di una soluzione 2·10⁻² M posso ottenere con 6,2 g di fosfato di calcio ? E con 21,7 g dello stesso sale ?
- 10. Quanti grammi di cloruro di bario sono presenti in 3,4 L di soluzione 3·10⁻¹ M? E in una stessa quantità di soluzione 3·10⁻¹ m?
- 11. Quanti grammi di BaCl·2H₂O devono essere utilizzati per ottenere 50 g di una soluzione 5,77*10⁻¹ M di BaCl₂.
- 12. Calcolare la massa di $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ necessaria per ottenere 100 mL di una soluzione acquosa di concentrazione 40 g/L di Al^{3+} .
- 13. Si diluiscono 4 mL di una soluzione di acido solforico con acqua e si aggiunge un eccesso di BaCl₂ in modo che tutto l'acido solforico precipiti sotto forma di BaSO₄. Se precipitano 4,08 g di solfato di bario, qual'era la concentrazione della soluzione acida iniziale?
- 14. Qual è la molarità di una soluzione che contiene 20 g di zucchero (C₁₂H₂₂O₁₁) sciolto in 125 g di H₂O?
- 15. Qual è la molarità di un distillato a 40° alcoolici (concentrazione dell'alcool etilico CH₃CH₂OH 40% v/v) sapendo che la densità dell'alcool etilico è 0,8 g/cm³.
- 16. Calcolare la molarità e la molalità di una soluzione di acido solforico di densità 1,2 g/cm³ di concentrazione 27% (p/p).
- 17. Di quanto deve essere diluita una soluzione di nitrato di argento avente concentrazione 40 g/L per ottenere una concentrazione pari a 16 g/L ?
- 18. Che volume di una soluzione di acido solforico concentrato avente densità 1,84 g/cm 3 e contenente il 98% (p/p) di H $_2$ SO $_4$ deve essere utilizzato e diluito per ottenere 100 mL di soluzione al 20% (p/p), con densità 1,14 g/cm 3 ?

- 19. Quanti mL di una soluzione di acido solforico al 98% (p/p), di densità 1,84 g/cm³ devono essere adoperati per preparare 1 litro di soluzione 1 N ?
- 20. Quanti grammi di CrCl₃·6H₂O sono necessari per preparare 200 mL di una soluzione con [Cr³⁺] = 20 g/L?
- 21. Quanti mL di una soluzione CaCl₂ con concentrazione 40 g/L sono necessari per reagire con 0,642 g di Na₂CO₃. Calcolare inoltre la molarità della soluzione di NaCl ottenuta.
- 22. Quanti grammi di CaCl2 devono essere aggiunti a 300 mL di acqua per formare una soluzione 2,46 molale ?
- 23. Calcolare la molalità di una soluzione contenente 57,5 mL di alcool etilico (CH_3CH_2OH densità 0,8 g/cm³) in 600 mL di benzene (C_6H_6 densità 0,9 g/cm³).
- 24. Una soluzione di acido perclorico presenta una concentrazione del 35% (p/p) ed una densità di 1,25 g/cm³. Calcolarne la molarità e la molalità.
- 25. Calcolare il volume di HCl concentrato al 38% (p/p) di densità 1,19 g/cm 3 necessario a preparare 18 litri di soluzione $2 \cdot 10^{-2}$ N.
- 26. Determinare la massa di KMnO₄ necessaria a preparare 80 mL di una soluzione $1,25\cdot10^{-1}$ N con il permanganato che si riduce a ione Mn²⁺.
- 27. Disponendo di due soluzioni di HCl a concentrazione 12 N e 3 N, calcolare in che proporzione devono essere miscelate per ottenere 1 L di soluzione di HCl 6 N.
- 28. Determinare il volume di una soluzione di acido nitrico diluito al 19% (p/p) con densità 1,11 g/cm³ che può essere preparato diluendo con acqua 50 mL di una soluzione dello stesso acido concentrata al 69,8% (p/p) avente densità 1,42 g/cm³. Calcolare inoltre la molarità e la molalità della soluzione diluita e di quella concentrata.
- 29. Quale dovrebbe essere la molarità di una soluzione di K_4 Fe(CN) $_6$ affinchè 40 mL di questa soluzione possano dissolvere 150 mg di Zn per formare K_2 Zn $_3$ [Fe(CN) $_6$] $_2$.

30.
$$K_2Cr_2O_7 + KI + HCI \rightarrow CrCl_3 + KCI + I_2 + H_2O$$

Dopo aver bilanciato calcolare quanti grammi di bicromato di potassio reagiscono con 55 mL di una soluzione 2,25 N di ioduro di potassio e quanti grammi di iodio si formano.

- 31. Un cubetto di rame di 2,5 cm di lato avente densità 8,3 g/cm³ puro al 95% viene lasciato cadere in una soluzione 6 M di acido nitrico. Calcolare quanti mL di tale soluzione reagiscono con tutto il rame.
- 32. Calcolare quanti grammi di l₂ si formano impiegando 125 mL di una soluzione 1 N di permanganato di potassio dalla seguente reazione (da bilanciare):

$$KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + I_2 + H_2O$$

- 33. Calcolare il numero di equivalenti di $Al_2(SO_4)_3$ che si formano nella reazione tra un eccesso di idrossido di alluminio e 250 g di acido solforico. Calcolare inoltre quanti grammi di idrossido reagiscono.
- 34. Calcolare quanti mL di H₂SO₄ 3 N e quanti mL di H₂SO₄ 0,5 N bisogna mescolare per ottenere un litro di soluzione 1 N.
- 35. A 50 mL di una soluzione 4 M di acido ortoborico vengono aggiunti 450 mL di una soluzione 2 N dello stesso acido. Calcolare la normalità della nuova soluzione.

Risposte

- 1. a) 147 g di H₂SO₄
 - b) 122 g di NaClO₄
 - c) 0,85 g AgBr
- 2. a) $[H_2S]$ M = 2,18 m = 2,36 χ = 0,04
 - b) [KCN] M = 0.1 m = 0.13 $\chi = 0.003$
 - c) $[Cl_2O_7]$ M = 0.19 m = 0.2 χ = 0.0036
- 3. 53,1 g di Ba(OH)₂
- 4. 2,44 g di HNO₃
- 5. 66,24 q
- 6. 81,9 g
- 7. 1,14 M
- 8. 2,6 m
- 9. 1000 mL 3500 mL
- 10. 212,16 g 199,7 g
- 11. 7 g di BaCl₂ su 43 g di acqua
- 12. 49,37 g
- 13. 4,37 M
- 14. 0,4 M
- 15. 6,96 M
- 16. 3,3 M 3,77 m
- 17. del 150% (1,5 L di acqua per ogni litro di soluzione iniziale)
- 18. 12,64 mL, corrispondenti a 23,265 g di soluzione al 98 %
- 19. 27,17 mL

```
20. 20,5 g
             0,7 M
21. 16,8 mL
22. 82 g
23. 1,85 m
24. 4,35 M
               5,36 m
25. 29 mL
26. 0,316 g
27. 2/3 di soluzione 3N + 1/3 di soluzione 12 N
            M_{dil} = 3,35 M_{conc} = 15,7 m_{dil} = 3,72
                                                             m_{conc} = 36,7
29. 3.82*10<sup>-2</sup> M
30. coefficienti stechiometrici (1,6,14 - 2,8,3,7) 6,06 g
                                                           15.7 a
31.646 mL
32. coefficienti stechiometrici (2,10,8 - 6,2,5,8) 15,9 g
33. 5,1 eq 132,6 g
34. 800 mL 0,5 N + 200 mL 2 N
35. 3 N
```

9 Abbassamento Crioscopico ed Innalzamento Ebullioscopico

Problemi risolti

A) Il benzene puro congela a 5,45 °C e la sua K_{cr} = 4,88 °C Kg mol⁻¹. Determinare la formula bruta del selenio, sapendo che dopo averne sciolto 0,796 g in 90,5 g di benzene la soluzione presenta un abbassamento crioscopico di 0,068°C.

calcoliamo il peso molecolare incognito

$$\Delta t_{cr} = K_{cr} m = K_{cr} \frac{n_{soluto}}{W_{soluz}} = K_{cr} \frac{W_{soluto}}{W_{soluz}}$$

da cui

$$P_m = \frac{K_{cr}W_{soluto}}{W_{soluto}} = \frac{4,88 \times 0,796}{0,0905 \times 0,068} = 631,212$$

Poichè ogni atomo di selenio pesa 78,96 u ed ogni molecola pesa 631,212 u, in ogni molecola vi sono

$$\frac{631,212}{78,96}$$
 = 8 atomi

La formula bruta del selenio sarà perciò Se₈.

Problemi da risolvere

- 1. Se 85 g di zucchero (saccarosio $C_{12}H_{22}O_{11}$) sono sciolti in 392 g di acqua quali saranno il punto di congelamento ($Kcr_{acqua} = 1,86$ °C kg mol⁻¹) e il punto di ebollizione ($Keb_{acqua} = 0,513$ °C kg mol⁻¹) della soluzione risultante?
- 2. Calcolare il punto di congelamento e di ebollizione delle seguenti soluzioni in cui tutti i soluti sono elettroliti forti $(Keb_{acqua} = 0.513 \, ^{\circ}C \, kg \, mol^{-1}) \, (Kcr_{acqua} = 1.86 \, ^{\circ}C \, kg \, mol^{-1})$:
 - a) 21,6 g di NiSO₄ in 100 g di H₂O
 - b) 100 g di Perclorato di Magnesio in 200 g di H₂O
- 3. Calcolare il peso molare dei seguenti soluti non elettroliti, sapendo che:
 - a) 6,7 g di soluto in 983 g di acqua abbassano il punto di congelamento a 0,43°C
 - b) 42 g di soluto in 189 g di acqua portano il punto di ebollizione a 100,68°C
 - c) 82,2 g di soluto in 302 g di benzene (Kcr_{benz} = 4,9 °C kg mol-¹) abbassano il punto di congelamento del benzene a 28,3°C (il benzene congela a + 5,4°C)

- d) 10,4 g di soluto in 164 g di Fenolo (Keb_{fen} = 3,56°C kg moli⁻¹) alzano il punto di ebollizione a 196°C (il fenolo bolle a 181,75°C)
- 4. Una soluzione contenente 6,35 g di un composto indissociato in 500 g di acqua congela a 0,465°C. Sapendo che la Kcr_{acqua}= 1,86 °C kg mol⁻¹, determinare il peso molare del soluto.
- 5. Una soluzione contenente 3,24 g di un composto non dissociato e non volatile e 200 g di acqua bolle a 100,13 °C a 1 atm. Calcolare il peso molare del soluto.
- 6. Calcolare il punto di congelamento e il punto di ebollizione ad una atmosfera di una soluzione contenente 30 g di zucchero (saccarosio $C_{12}H_{22}O_{11}$) in 150 g di acqua.
- 7. Calcolare di quanto verrà abbassato il punto di congelamento, se al radiatore di una automobile contenente 12 L di acqua vengono aggiunti 5 kg di glicole $C_2H_4(OH)_2$.
- 8. Quanti grammi di alcool etilico (CH₃CH₂OH) devono essere aggiunti ad un litro di acqua affinchè la soluzione non congeli a 20°C.
- 9. Qual è il punto di congelamento di una soluzione al 10% (p/p) di metanolo (CH3OH) in acqua.
- 10. Calcolare il peso molare di un soluto non volatile sapendo che dopo avere sciolto 10,6 g in 740 g di etere il punto di ebollizione si alza di 0,284 °C (Keb_{etere} = 2,11 °C kg mol⁻¹)
- 11. Calcolare la costante crioscopica del benzene sapendo che il benzene puro congela a 5,45°C mentre una sua soluzione contenente 7,24 g di tetracloroetano (C₂H₂Cl₄) in 115,3 g di benzene congela a 3,62 °C.

Risposte

- 1. -1,4240°C +100,3250°C
- 2. a) -5,2°C +101,43°C b) -12,5°C +103,4°C
- 3. a) 29,48 g/mol b) 166,67 g/mol c) 39,58 g/mol d) 15,84 g/mol
- 4. 50,8 g/mol
- 5. 63,9 g/mol
- 6. -1,09 °C 100,3 °C
- 7. -12,5 °C
- 8. 495 q
- 9. -6.46°C
- 10. 106,4 g/mol
- 11. 4,9 °C kg mol⁻¹

10 Legge di Raoult

Problemi risolti

A) Una soluzione di 5,45 g di un soluto in 50 g di etere etilico (C₂H₅)₂O ha una tensione di vapore di 416 mm di Hg a 20 °C. Calcolare il peso molare del soluto sapendo che la tensione di vapore dell'etere puro alla stessa temperatura è di 442 mm di Hg.

Scriviamo la relazione di Raoult

$$\frac{P_{solv} - P_{soluz}}{P_{solv}} = \chi_{soluto} = \frac{n_{soluto}}{n_{soluto} + n_{solv}} = \frac{\frac{W_{soluto}}{Pm_{soluto}}}{\frac{W_{soluto}}{Pm_{solv}} + \frac{W_{solv}}{Pm_{solv}}}$$

sostituendo i valori noti otteniamo la seguente equazione

$$\frac{442 - 416}{442} = \frac{\frac{5,45}{x}}{\frac{50}{74} + \frac{5,45}{x}}$$
 che risolta da x = Pm_{soluto} = 129 g/mol

B) Sapendo che a 40 °C l'alcool metilico puro CH₃OH ha una tensione di vapore di 245 mm di Hg e l'alcool etilico puro CH₃CH₂OH di 135 mm di Hg, calcolare la frazione molare di metilico in soluzione sapendo che la frazione molare dello stesso composto presente nel vapore in equilibrio è pari a 0,35. Calcolare inoltre la tensione di vapore della soluzione.

Chiamiamo χ_{et_S} e χ_{met_S} le frazioni molari dei due composti in soluzione.

Chiamiamo invece χ_{et_G} e χ_{met_G} le frazioni molari dei due composti nell'atmosfera gassosa in equilibrio con la soluzione

Per la legge di Dalton sulle miscele gassose la frazione molare di un gas in una miscela è pari al rapporto tra la sua pressione parziale e la pressione totale della miscela

$$\chi_{met_G} = \frac{P_{met}}{P_{tot}}$$

Ma per la legge di Raoult la pressione parziale sviluppata da un componente una soluzione è pari alla tensione di vapore del componente puro per la sua frazione molare nella soluzione

$$\chi_{met_G} = \frac{P_{met}^{\circ} \chi_{met_S}}{P_{tot}}$$

A quest'ultima relazione possiamo sostituire a denominatore il valore della pressione totale calcolato con la relazione di Raoult, ottenendo

$$\chi_{met_G} = \frac{P_{met}^{\circ} \chi_{met_S}}{P_{met}^{\circ} \chi_{met_S} + P_{et}^{\circ} \chi_{et_S}}$$

sostituiamo ora i valori noti, ricordando che χ_{et_S} = 1- $\chi_{\text{met}_{S'}}$ ottenendo la seguente equazione

$$0,35 = \frac{245x}{245x - 135(1-x)}$$

che risolta ci fornisce il seguente valore: $x = \chi_{met_S} = 0,229$

la frazione molare dell'alcool etilico in soluzione sarà pari a χ_{et_S} = 1 - χ_{met_S} = 1 - 0,299 = 0.771

Utilizzando i due valori così ottenuti nella relazione di Raoult possiamo infine calcolare la tensione di vapore totale della soluzione.

$$P_{tot} = P_{met}^{\circ} \chi_{met_s} + P_{et}^{\circ} \chi_{et_s} = 245 \times 0,229 + 135 \times 0,771 = 160,2mm$$

Problemi da risolvere

- 1. Qual'e' la pressione di vapore a 24°C di una soluzione di 6 g di benzene (C_6H_6) ($P^0 = 91$ mm Hg) e 1,6 g di Cloroformio ($CHCl_3$) ($P^0 = 189$ mm Hg)
- 2. Qual'e' la pressione di vapore a 25°C di una soluzione contenente 30 g di toluene ($C_6H_5CH_3$) (P^0 = 28 mm) e 70 g di benzene C_6H_6 (P^0 = 95 mm)
- 3. Sapendo che la tensione di vapore dell'acqua pura a 26 °C è pari a 25,2 mm di Hg, calcolare la tensione di vapore di una soluzione che contiene 15 g di glucosio $(C_6H_{12}O_6)$ in 60 g di acqua, alla stessa temperatura.
- 4. A 36 °C il benzene puro (C_6H_6) ha una tensione di vapore di 121,8 mm di Hg. Sciogliendo 15 g di un soluto non volatile in 250 g di benzene si ottiene una soluzione che ha una tensione di vapore di 120,2 mm di Hg. Calcolare il peso molare del soluto.
- 5. L'abbassamento relativo della tensione di vapore di una soluzione ottenuta sciogliendo 2,85 g di un soluto indissociato non volatile in 75 mL di benzene C_6H_6 (densità = 0,879 g/mL) è 0,0186. Determinare il peso molare del soluto e la molarità della soluzione ottenuta, sapendo che la sua densità è 0,901 g/mL.

- 6. Sapendo che il dibromoetano ($C_2H_4Br_2$) ed il dibromopropano ($C_3H_6Br_2$) a 85 °C possiedono rispettivamente tensione di vapore pari a 173 mm di Hg e 127 mm di Hg, calcolare per una soluzione ottenuta miscelando 10 g di dibromoetano con 80 g di dibromopropano:
 - a) la tensione di vapore parziale di ciascun componente la soluzione e la tensione di vapore totale della soluzione:
 - b) La composizione del vapore in equilibrio espressa come frazione molare di dibromoetano
 - c) quale sarebbe la frazione molare di dibromoetano in soluzione se nel vapore in equilibrio fossero presenti un egual numero di molecole di entrambi i componenti.

RISOLUZIONI

- 1. 106 mm Hg
- 2. 76,2 mm Hg
- 3. 24,59 mm Hg
- 4. 352 g/mol
- 5. 178 g/mol 0,21 M
- 6. a) 20,48 mm 111,96 mm 132,45 mm
 - b) 0,155
 - c) 0,42

11 Pressione osmotica

Problemi risolti

A) $3,5\cdot10^{-1}$ g di citocromo C, un enzima della catena respiratoria, vengono sciolti in acqua ottenendo 45 mL di soluzione. Calcolare il peso molare del citocromo sapendo che la pressione osmotica della soluzione a 37 °C è pari a $1.51\cdot10^{-2}$ atm.

$$\Pi = MRT = \frac{n}{V}RT = \frac{W/Pm}{V}RT$$

da cui

$$Pm = \frac{WRT}{\Pi V} = \frac{3.5 \cdot 10^{-1} \cdot 0.082 \cdot 310}{1.51 \cdot 10^{-2} \cdot 0.045} = 1.3 \cdot 10^{4} \text{ u.m.a.}$$

B) Una soluzione 0,2 M di acido fluoridrico a 25 °C presenta una pressione osmotica di 5,09 atm. Calcolare il grado di dissociazione dell'acido.

$$\pi = MRTi = MRT(1-\alpha + \alpha v)$$

da cui

$$\alpha = \frac{\Pi}{MRT} - 1 = \frac{5,09}{0,2 \cdot 0,082 \cdot 298} - 1 = 0,041$$

il 4,1% delle molecole di acido fluoridrico sono dissociate.

Problemi da risolvere

- 1. 18,6 g di un soluto non elettrolita con peso molecolare 8940 sono sciolti in acqua fini ad ottenere 1 litro di una soluzione a 25°C. Qual è la pressione osmotica della soluzione?
- 2. 96 g di un soluto non elettrolita sono sciolti in acqua fino ad ottenere 1 litro di una soluzione a 25°C. La pressione osmotica e' di 1315 mm Hg. Qual e' il peso molecolare del soluto?
- 3. 200 g di un soluto non elettrolita sono sciolti in acqua fino ad ottenere 1,5 L di una soluzione a 21°C. La pressione osmotica della soluzione e' di 750 mm. Qual e' il peso molecolare del soluto?
- 4. Quale pressione osmotica esercita una soluzione 1,8M a 20°C di un soluto avente grado di dissociazione 0,3 il quale si dissocia in 3 ioni?
- 5. Qual e' la pressione osmotica a 0°C di una soluzione acquosa contenente 46 g di glicerina (C₃H₈O₃) per litro?

- 6. La pressione osmotica del sangue è di 7,65 atm a 37°C. Che quantità di glucosio (C₆H₁₂O₆) per litro deve essere usata per un'iniezione endovenosa in modo da avere la stessa pressione osmotica del sangue?
- 7. Calcolare quanti mL di una soluzione 9,7·10⁻³ M di HCl è necessario aggiungere a 500 mL di una soluzione di AgNO₃ che a 20°C presenta una pressione osmotica di 18 atm per far precipitare tutto l'argento come AgCl.
- 125 mL di una soluzione contengono 0,75 g di emocianina, una proteina colorata estratta dai granchi. A 4°C il livello della soluzione si alza di 2,6 mm a causa dell'entrata di acqua per osmosi. Sapendo che la densità della soluzione è di 1 g/mL, calcolare il peso molecolare della proteina.

Risposte

1. 0,06 atm

2. 1348

4. 69,19 atm

5. 11.2 atm

6. 54,2 g

7. 19,3 mL

8. 5,4·10⁵ u.m.a.

Legge di Henry

Problemi risolti

A) Determinare la costante di Henry per l'acido cloridrico in acqua a 0 °C, sapendo che dopo aver saturato dell'acqua facendovi gorgogliare HCl alla pressione di 1 atm si ottiene una soluzione avente densità 1,12 g/mL, 35 mL della quale reagiscono completamente con 109 mL di NaOH 3 M. Calcolare inoltre la percentuale in peso C(p/p) della soluzione ottenuta.

ricordando la relazione

$$M = \frac{n}{V} = \frac{W/Pm}{V}$$

 $M = \frac{n}{V} = \frac{W/Pm}{V}$ possiamo calcolare che 109 mL di NaOH 0,3 M contengono

$$W = M \cdot Pm \cdot V = 3 \cdot 40 \cdot 0{,}109 = 13{,}08g$$
 di NaOH

Poichè l'acido cloridrico reagisce con l'idrossido di sodio nelle proporzioni molari di 1/1 secondo la reazione HCl + NaOH → NaCl + H₂O possiamo calcolare quanti grammi di HCl hanno reagito con 13,08 g di NaOH mediante la seguente proporzione

$$Pm_{NaOH}: Pm_{HCl} = 13,08: x$$

da cui

$$x = \frac{Pm_{HCl} \cdot 13,08}{Pm_{NaOH}} = \frac{36,5 \cdot 13,08}{40} = 11,94g$$

Sono dunque presenti 11,94 g di HCl in 35 mL di soluzione. In un litro di soluzione saranno quindi presenti

$$\frac{11,94 \times 1000}{35} = 341g$$

Poichè la densità della soluzione è 1,12 g/mL, 1 litro di soluzione peserà 1120 g, di cui 341 g di HCl e 779 g di acqua. 341 g di acido cloridrico corrispondono a W/Pm = 341/36,5 = 9,34 moli

Si sono dunque sciolte 9,34 moli di acido cloridrico in 779 g di acqua (779 mL essendo la densità dell'acqua pari a 1 g/mL). Calcoliamo quante moli si sono sciolte in un litro di acqua

$$\frac{9,34}{0,779} = 12 mol / l$$

Poichè il processo è avvenuto alla pressione di 1 atmosfera tale valore rappresenta proprio la costante di Henry cercata, la quale vale $K_H = 12 \text{ mol } L^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Calcoliamo infine la percentuale in peso della soluzione acida ottenuta

$$C_{(p/p)} = \frac{W_{soluto}}{W_{soluto}} \cdot 100 = \frac{341}{1120} \cdot 100 = 30,5\%$$

Problemi da risolvere

- 1. Se la costante di Henry per l'azoto in acqua a 0°C vale 1,036*10⁻³ mol L⁻¹ atm⁻¹, calcolare quanti g di N₂ si sciolgono in 200 mL di acqua a 5 atmosfere e 0°C.
- 2. A 20°C la costante di Henry per l'azoto e l'ossigeno in acqua vale rispettivamente 6,786*10⁻⁴ mol/L atm e 1,345*10⁻³ mol/L atm. Calcolare quanti grammi dei due gas si sciolgono in acqua esposta all'aria a pressione di 760 mm di Hg, supponendo che l'aria sia composta per il 21% (χ_{oss}) di O_2 e per il 79% (χ_{az}) di N_2 .
- 3. Una miscela gassosa ad una pressione di 2,5 atm è costituita dal 70% (χ_{idr}) di idrogeno e dal 30% (χ_{oss}) di ossigeno. Sapendo che a 20°C si sciolgono 35,8 mL di idrogeno per litro, calcolare la costante di Henry per l'idrogeno in acqua a 20°C.
- 4. Sapendo che un litro di CO2 gassosa a 15°C e ad una atmosfera si scioglie in un litro di acqua. Calcolare la molalità della CO2 in una soluzione a contatto con anidride carbonica alla pressione parziale di 150 mm di Hg. Determinare inoltre il valore della costante di Henry per la CO2 in acqua a 15°C.

Risposte

1. 2,9·10⁻² g

2. $[O_2] = 9.10^{-3} \text{ g/L}$ $[N_2] = 1.5.10^{-2} \text{ g/L}$

3. 8.5·10⁻⁴ mol/L atm

 $K = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L atm}$ 4. 8.4·10⁻³ mol/L

13 Cinetica

Problemi risolti

1) Sapendo che la reazione $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ segue una cinetica di primo ordine e che la costante di velocità specifica a 65°C vale $k = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, calcolare la concentrazione di N_2O_5 dopo 5 minuti, sapendo che la sua concentrazione iniziale era di 0,25 mol/L

Usiamo la relazione di velocità integrata per la cinetica di primo ordine

$$\ln[A]_{t} = \ln[A]_{o} - k \cdot t$$

$$\ln[N_{2}O_{5}]_{t} = \ln[N_{2}O_{5}]_{o} - k \cdot t = \ln(0,25) - 5, 2 \cdot 10^{-3} \cdot 300s = -2,946$$

da cui

$$[N_2O_5]_{5\min} = e^{-2.946} = 5.3 \cdot 10^{-2} \, mol \, / \, L$$

2) La reazione in fase gassosa $A_{(g)} o 2B_{(g)} + C_{(g)}$ segue una cinetica di primo ordine. In condizioni di volume e temperatura costanti, la pressione totale iniziale del sistema è di 0,2227 atm, mentre dopo 21 minuti la pressione totale è di 0,3744 atm. Calcolare la costante di velocità e la pressione totale a 9 minuti.

Al tempo t = 0 la pressione totale è generata solo dal reagente (i prodotti non si sono ancora formati) per cui la pressione di A al tempo t = 0 è pari a 0.2227 atm.

Al tempo t = 21 min hanno reagito x moli di A per dare 2x moli di B ed x moli di C. Le pressioni parziali dei tre gas

$$\begin{array}{cccccc} A_{(g)} & \to & 2B_{(g)} & + & C_{(g)} \\ 0,2227 - x & & 2x & & x \end{array}$$

e la pressione totale della miscela al tempo t = 21 min sarà, per la legge di Dalton dell miscele gassose

$$P_t = P_A + P_B + P_C = (0.2227 - x) + 2x + x = 0.3744$$
 atm

da cui x = 0.07585 atm

La pressione parziale di A al tempo t = 21 min sarà quindi

$$P_{A(21 \text{ min})} = 0.2227 - x = 0.2227 - 0.07585 = 0.14685 \text{ atm}$$

Usiamo ora la relazione integrata di velocità per una reazione del primo ordine per calcolare la costante di velocità specifica

$$\ln \frac{P_{A_0}}{P_{A_0}} = k \cdot t$$

$$\ln \frac{0.2227}{0.14685} = k \cdot 21$$

da cui $k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Calcoliamo ora la pressione parziale di A al tempo t = 9 min

$$\ln \frac{0,2227}{P_{A_9}} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 9$$

da cui

$$P_{A_9} = \frac{0.2227}{e^{2.10^{-2}.9}} = 0.1860 \ atm$$

Se ne deduce che dopo 9 minuti la pressione di A è diminuita di 0.2227 – 0.1860 = 0.0367 atm

Ricordando che per ogni x atmosfere di diminuzione della pressione di A, la pressione di B aumenta di 2x atmosfere e quella di C aumenta di x atmosfere, dopo 9 minuti la pressione parziale dei prodotti sarà

$$\begin{split} P_B = 2(0.0367) = 0.0734 \ atm \\ P_C = 0.0367 \ atm \end{split}$$

La pressione totale dopo 9 minuti sarà pertanto

$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C = 0.1860 + 0.0734 + 0.0367 = 0.2961$$
 atm

3) Una reazione del primo ordine presenta una velocità iniziale $V_0 = 10^{-2}$ mol L^{-1} ore⁻¹. Dopo 40 minuti la velocità si è ridotta ad un decimo. Calcolare la costante di velocità e la concentrazione iniziale del reagente.

Poiché in una reazione di primo ordine la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione del reagente V = k [A], possiamo scrivere

$$V_0 = k [A]_0$$
 e $V_t = k [A]_t$

Dividendo membro a membro si ottiene

$$V_0 / V_t = [A]_0 / [A]_t$$

e poiché la velocità iniziale V_0 è 10 volte maggiore della velocità V_t al tempo t = 40 minuti (4/6 di ora) potremo scrivere

$$V_0/V_t = [A]_0/[A]_t = 10$$

Scriviamo ora la relazione di velocità integrata per le reazioni di primo ordine

$$\ln \frac{\left[A\right]_o}{\left[A\right]} = k \cdot t$$

e sostituiamo

$$ln(10) = k(4/6)$$

da cui $k = 3,45 \text{ ore}^{-1}$

Usiamo ora la costante di velocità specifica per calcolare la concentrazione iniziale

$$V_0 = k [A]_0$$

e, sostituendo

$$10^{-2} = 3.45 [A]_0$$

da cui

$$[A]_0 = 10^{-2} / 3,45 = 2,90 \ 10^{-3} \ mol/L$$

4) Sapendo che la reazione $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ segue una cinetica di secondo ordine e che la costante di velocità specifica a 800 K vale $k = 9,2\cdot10^{-2}$ L·mol⁻¹·s⁻¹, calcolare dopo quanto tempo la concentrazione di HI si è ridotta del 25%, sapendo che la sua concentrazione iniziale era di 5,3·10⁻² mol/L

La concentrazione al tempo t sarà pari al 75% della concentrazione iniziale [A]_t= 0.75[A]_o. Possiamo quindi scrivere

$$t = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o} \right) = \frac{1}{9, 2 \cdot 10^{-2}} \cdot \left(\frac{1}{5, 3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,75} - \frac{1}{5, 3 \cdot 10^{-2}} \right) = 68,4 \text{ s}$$

5) La dimerizzazione gassosa a 326 °C del butadiene avviene secondo una cinetica del secondo ordine. Sapendo che la pressione iniziale è $P_0 = 0.8315$ atm e la pressione dopo 33 minuti è $P_{33} = 0,6944$ atm, calcolare la costante di velocità.

Indichiamo con A il butadiene e con B il suo dimero. La reazione è del tipo

$$2A \rightarrow B$$

Al tempo t=0 la pressione totale è dovuta solo al butadiene (non si è ancora formato il dimero) e quindi la pressione iniziale P_0 del butadiene è pari a $P_{A(0)}=0.831$ atm

Al tempo t = 33 min. hanno reagito 2x moli di butadiene per dare x moli di dimero. Le pressioni parziali dei due gas avranno subito una variazione proporzionale. Per cui al tempo le pressioni parziali dei due gas saranno

$$P_{A(33)} = (0.8315 - 2x)$$
 atm
 $P_{B(33)} = x$ atm

e la pressione totale della miscela al tempo t = 33 min sarà

$$P_{t(33)} = P_{A(33)} + P_{B(33)} = (0.8315 - 2x) + x = 0.6944 \text{ atm}$$

da cui x = 0.1371 atm

La pressione parziale del butadiene al tempo t= 33 min sarà quindi

$$P_{A(33)} = (0.831 - 2x) = (0.8315 - 2 \cdot 0.1371) = 0.5573$$
 atm

Usiamo ora la relazione integrata di velocità per una reazione del secondo ordine del tipo 2A = B

$$\frac{1}{P_{A_1}} - \frac{1}{P_{A_0}} = kt$$

Sostituendo si ottiene

$$\frac{1}{0.5573} - \frac{1}{0.8315} = k \cdot 33$$

da cui $k = 1,79 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$

6) Una soluzione contenente 24.7 mM di arsenito di sodio e 50 mM di tellurato di sodio, tenuta per 4 h a 86° C, viene poi raffreddata rapidamente per bloccare la reazione. Si trova che il 74.2% dell'arsenito si è trasformato in arseniato:

$$AsO_3^{3-} + TeO_4^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-} + TeO_3^{3-}$$

Determinare il valore di k, assumendo che la reazione sia di primo ordine rispetto ad entrambi i reagenti.

$$[A]_0 = [AsO_3^{3-}]_0 = 24,7 \text{ mM}$$

 $[B]_0 = [TeO_4^{3-}]_0 = 50 \text{ mM}$

Dopo 4 ore il 74,2% di A , pari a $24,7 \times 0.742 = 18.3$ mM, ha reagito con una eguale quantità di B. La quantità residua dei due reagenti sarà quindi

$$[A]_t = [A]_0 - 18.3 = 24.7 - 18.3 = 6.4 \text{ mM}$$

 $[B]_t = [B]_0 - 18.3 = 50 - 18.3 = 31.7 \text{ mM}$

Utilizziamo ora la relazione di velocità integrata per le reazioni di secondo ordine

$$\frac{1}{[A]_{o}-[B]_{o}} \cdot \ln \frac{[A]_{t}[B]_{o}}{[A]_{o}[B]_{t}} = kt$$

e sostituiamo

$$\frac{1}{24,7-50} \cdot \ln \frac{(6,4) \cdot (50)}{(24,7) \cdot (31,7)} = k \cdot 4$$

da cui $k = 8.84 \cdot 10^{-3} L \text{ mmol}^{-1} h^{-1}$

7) La reazione di spostamento di Br dal bromuro di n-propile mediante lo ione tiosolfato a 37,5 °C

$$S_2O_3^{2-} + n-C_3H_7Br \rightarrow n-C_3H_7S_2O^{3-} + Br^{-}$$

segue una cinetica del secondo ordine con un'equazione di velocità:

$$v = k[S_2O_3^{2-}][n-C_3H_7Br]$$

Trattando l'n-propile con tiosolfato in eccesso e determinandone la sua concentrazione residua a tempi diversi sono stati ottenuti i seguenti risultati

t(s)	0	1110	8
[S ₂ O ₃ ²⁻] (mol L ⁻¹)	0,0966	0,0904	0,0571

Calcolare la costante di velocità e la concentrazione del prodotto di reazione al tempo $t=7380\ s.$

Per semplicità indichiamo con [A] la concentrazione del tiosolfato e con [B] la concentrazione del bromuro di n-propile. Calcoliamo la concentrazione iniziale $[B]_o$ di n-propile al tempo t=0 s. Poiché la reazione avviene in presenza di un eccesso di tiosolfato, possiamo assumere che al tempo $t=\infty$ tutto l'n-propile inizialmente presente abbia reagito, con una

quantità di tiosolfato pari alla differenza tra la concentrazione iniziale di tiosolfato $[A]_o$ e la sua concentrazione finale $[A]_\infty$. Si avrà quindi

$$[B]_o = [n\text{-propile}]_o = [A]_o - [A]_\infty = 0.0966 - 0.0571 = 0.0395 \text{ M}$$

Calcoliamo ora la concentrazione $[B]_t$ di n-propile al tempo t = 1110 s. Osserviamo come al tempo t = 1110 s la concentrazione del tiosolfato è diminuita di una quantità pari a

$$\Delta[A] = [A]_0 - [A]_1 = 0.0966 - 0.0904 = 0.0062 M$$

Poiché i due reagenti reagiscono in rapporto di 1 a 1, anche la concentrazione dell'n-propile sarà diminuita della stessa quantità. Per cui al tempo t = 1110 s la sua concentrazione sarà pari a

$$[B]_{1110} = [B]_0 - 0.0062 = 0.0395 - 0.0062 = 0.0333 M$$

Usiamo la relazione integrata di velocità

$$\frac{1}{[A]_o - [B]_o} \cdot \ln \frac{[B]_o [A]_t}{[A]_o [B]_t} = kt$$

e sostituiamo opportunamente le concentrazioni

$$\frac{1}{0.0966 - 0.0395} \cdot \ln \frac{0.0395 \cdot 0.0904}{0.0966 \cdot 0.0333} = k \cdot 1110$$

da cui $k = 1,65 \cdot 10^{-3} L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Se ora indichiamo con x la quantità di tiosolfato reagente che reagisce in 7380 secondi con altrettante mol/L di n-propile per dare x mol/L di ciascuno dei due prodotti di reazione, le concentrazioni iniziali e le concentrazioni dopo t = 7380 s saranno

$$[A]_0 = [S_2O_3^{2-}]_0 = 0.0966 \text{ M}$$
 $[A]_t = [S_2O_3^{2-}]_t = (0.0966 - x) \text{ M}$

$$[B]_o = [n\text{-propile}]_o = 0.0395 \text{ M}$$
 $[B]_t = [n\text{-propile}]_t = (0.0395 - x) \text{ M}$

Sostituendo nella relazione integrata di velocità si ottiene

$$\frac{1}{0.0966 - 0.0395} \cdot \ln \frac{0.0395 \cdot (0.0966 - x)}{0.0966 \cdot (0.0395 - x)} = 1.65 \cdot 10^{-3} \cdot 7380$$

da cui $x = 0.0245 \text{ mol } L^{-1}$

8) La velocità specifica della seguente reazione di idrolisi di un estere RCOOR':

$$RCOOR'(aq) + OH'(aq) \rightarrow RCOO'(aq) + R'OH(aq)$$

risulta essere 0.2 L mol⁻¹ s⁻¹. Calcolare la concentrazione dell'estere dopo 15 secondi dall'aggiunta della base, sapendo che le concentrazioni iniziali della base e dell'estere sono rispettivamente 0.10 M e 0.20 M

La reazione segue una cinetica di secondo ordine (ce lo conferma l'unità di misura della costante di velocità specifica L mol 1 s $^{-1}$). Per risolvere il problema si usa pertanto la relazione

$$\frac{1}{\left[A\right]_{o}-\left[B\right]_{o}}\cdot\ln\frac{\left[B\right]_{o}\left[A\right]_{t}}{\left[A\right]_{o}\left[B\right]_{t}}=kt$$

Per semplicità indichiamo con [A] la concentrazione dell'estere e con [B] la concentrazione della base (ione OH'). Se ora indichiamo con x la quantità di estere che reagisce in 15 secondi con altrettante mol/L di base, le concentrazioni dopo 15 secondi saranno

$$[A]_{15} = [RCOOR']_t$$
 = 0.2 - x M
 $[B]_{15} = [OH]_t$ = 0.1 - x M

Sostituendo nella relazione integrata di velocità si ottiene

$$\frac{1}{0.2 - 0.1} \cdot \ln \frac{0.1(0.2 - x)}{0.2(0.1 - x)} = 02 \cdot 15$$

Da cui x = 0.041 mol/L

Le concentrazioni dopo 15 secondi saranno pertanto

$$[A]_{15} = [RCOOR']_t$$
 = 0.2 - x = 0.2 - 0.041 = 0.159 M
 $[B]_{15} = [OH']_t$ = 0.1 - x = 0.1 - 0.041 = 0.059 M

9) A 518 °C la velocità di decomposizione di un campione di acetaldeide gassosa, inizialmente alla pressione di 363 Torr, è risultata pari a 1,07 Torr s⁻¹ (quando aveva reagito il 5.0%) e 0.76 Torr s⁻¹ (quando aveva reagito il 20.0%). Stabilire l'ordine e il tempo di emivita della reazione. Determinare infine dopo quanto tempo l'acetaldeide gassosa sarà stata decomposta al 98%

Esprimiamo la concentrazione dell'acetaldeide al tempo t₁ come pressione parziale. Per la legge di Dalton delle pressioni parziali essa è pari alla pressione totale per la frazione molare. Se dunque inizialmente l'acetaldeide aveva una pressione di 363 Torr, al tempo t₁, quando la sua frazione molare è pari a 0.95 (essendo diminuita del 5%), la sua pressione parziale sarà

$$P_1 = 363 \times 0.95 = 344.85 \text{ Torr}$$

Mentre al tempo t_2 . quando la sua frazione molare è pari a 0.80 (essendo diminuita del 20%), la sua pressione parziale sarà $P_1 = 363 \times 0.80 = 290.4 \text{ Torr}$

Andando a sostituire tali concentrazioni e le relative velocità nella formula, otteniamo

$$m = \frac{\ln(v_1 / v_2)}{\ln(p_1 / p_2)} = \frac{\ln(1,07 / 0,76)}{\ln(344,85 / 290,4)} = 2$$

Dunque la cinetica è di secondo ordine, del tipo

$$v = k [A]^2$$

Calcoliamo ora la costante di velocità specifica k. Dalla relazione precedente si ha

$$k = \frac{v}{[A]^2}$$

sostituendo i valori calcolati al tempo t₁ (ma possiamo usare anche quelli calcolati al tempo t₂), otteniamo

$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{1,07}{(344,85)^2} = 9 \cdot 10^{-6} \ Torr^{-1} \cdot s^{-1}$$

Usiamo ora la relazione di velocità integrata per una cinetica di secondo ordine

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_o} + k \cdot t$$

per calcolare il tempo di emivita poniamo la concentrazione al tempo t pari a metà della concentrazione iniziale

$$[A]_t = [A]_0/2$$

La relazione integrata diventa

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t_{1/2}$$

esplicitiamo il tempo e sostituiamo

$$t_{1/2} = \frac{\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0}}{k} = \frac{\frac{2}{363} - \frac{1}{363}}{9 \cdot 10^{-6}} = 306,09s = 5,1 \,\text{min}$$

Infine calcoliamo il tempo t in corrispondenza del quale la concentrazione è diminuita del 98%. La concentrazione dell'acetaldeide (sempre espressa come pressione parziale) sarà il 2% della sua pressione iniziale e quindi pari a 363 x 0,02 = 72,6 Torr. Sostituendo opportunamente i valori nella relazione di velocità integrata

$$t_{98\%} = \frac{\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}}{k} = \frac{\frac{1}{7,26} - \frac{1}{363}}{9 \cdot 10^{-6}} = 14998,5s = 250 \,\text{min}$$

10) La velocità della reazione $2NO_{(g)} + O_2(g) \rightarrow 2NO_{2(g)}$ è stata misurata a 25°C a varie concentrazioni iniziali di NO e O_2 . Sono stati ottenuti i seguenti risultati riguardanti la velocità iniziale

N. Esperimento	Concentrazio (mol		Velocità iniziale (mol dm ⁻³ s ⁻¹)	
	NO	02		
1	0,020 0,010		0,028	
2	0,020	0,020	0,057	
3	0,020	0,040	0,114	
4	0,040	0,020	0,227	
5	0,010 0,020		0,014	

Trovare l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente e la costante di velocità specifica

Per calcolare l'ordine della reazione rispetto ad NO dobbiamo individuare due concentrazioni iniziali di NO diverse in corrispondenza delle quali la concentrazione di O₂ rimane costante. I valori delle righe 2 e 4 fanno al caso nostro. Scriviamo la relazione per il calcolo dell'ordine e sostituiamo i valori

$$m = \frac{\ln(v_0 / v_0)}{\ln(A_o)/A_o} = \frac{\ln(0,057 / 0,227)}{\ln(0,020 / 0,040)} = 2$$

Per calcolare l'ordine della rezione rispetto ad O₂ dobbiamo individuare due concentrazioni iniziali di O₂ diverse in corrispondenza delle quali la concentrazione di NO rimane costante. I valori delle righe 1 e 3 fanno al caso nostro. Scriviamo la relazione per il calcolo dell'ordine e sostituiamo i valori

$$m = \frac{\ln(v_0 / v_0)}{\ln(A_0 / A_0)} = \frac{\ln(0.028 / 0.114)}{\ln(0.010 / 0.040)} = 1$$

La velocità di reazione è dunque

$$v = k [NO]^2 [O_2]$$

La costante di velocità specifica si può calcolare esplicitandola dalla reazione precedente e sostituendo opportunamente i valori di concentrazione e velocità scelti da una riga qualsiasi della tabella dei dati forniti dal problema

$$k = \frac{v}{[NO]^2[O_2]} = \frac{0.028}{0.02^2 \cdot 0.01} = 7.0 \cdot 10^3 \ L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$$

11) Le cinetiche di decomposizione di un farmaco in soluzione acquosa sono state studiate impiegando una serie di soluzioni con concentrazioni iniziati C_0 diverse. Per ciascuna soluzione è stata determinata l'emivita di decomposizione del farmaco e sono stati ottenuti i risultati seguenti

Co (mol L ⁻¹)	4,625	1,698	0,724	0,288
t _{1/2} (min)	87,17	240,1	563,0	1414,4

Determinare l'ordine di reazione e calcolare la costante di velocità

Consideriamo i valori delle prime due colonne e calcoliamo l'ordine di reazione

$$m = 1 - \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\ln\left(\frac{A_0}{A_0'}\right)} = 1 - \frac{\ln\left(\frac{87,17}{240,1}\right)}{\ln\left(\frac{4,625}{1,698}\right)} = 1 - \frac{-1,0132}{1,0020} \approx 2$$

Usiamo ora la relazione integrata della velocità per le reazioni di secondo ordine per calcolare la costante di velocità

$$\frac{1}{\left[A_{t}\right]} = \frac{1}{\left[A_{0}\right]} + k \cdot t$$

Usiamo come concentrazione iniziale una delle concentrazioni riportate in tabella (ad esempio quella della prima colonna) e come concentrazione al tempo t la relativa concentrazione al tempo di dimezzamento che sarà ovviamente $[A_t] = [A_0]/2 = (4,625)/2 = 2,3125 \text{ mol } L^{-1}$

$$k = \left(\frac{1}{\left[A_{t}\right]} - \frac{1}{\left[A_{0}\right]}\right) / t = \left(\frac{1}{2,3125} - \frac{1}{4,625}\right) / 87,17 = 2,48 \cdot 10^{-3} \ L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$$

12) La decomposizione termica del di-ter-butilperossido avviene secondo una cinetica del 1° ordine, procedendo secondo la seguente reazione:

 $(CH_3)_3COOC(CH_3)3 \rightarrow 2CH_3COCH_3 + CH_3CH_3$

In un sistema a volume costante, alla temperatura di 154.9 °C. la misura della pressione totale a tempi diversi ha fornito i seguenti dati:

t (min)	0	2	5	11	21
P (atm)	0.2227	0.2409	0.2624	0.3100	0.3744

- a) Calcolare la costante di velocità,
- b) Calcolare la pressione totale a 9 min.

La reazione è del tipo

$$A \rightarrow 2B + C$$

Al tempo t = 0 la pressione totale è generata solo dal reagente (i prodotti non si sono ancora formati) per cui la pressione di A al tempo t = 0 sarà

$$P_{A} = 0.2227 atm$$

Consideriamo ora il tempo t=21 min. Hanno reagito x moli di A per dare 2x moli di B ed x moli di C. Le pressioni parziali dei tre gas avranno subito una variazione proporzionale. Per cui al tempo t=21 min le pressioni parziali dei tre gas saranno

$$P_{A_t} = 0.2227 - x$$

$$P_{B_t} = 2x$$

$$P_{C_t} = x$$

e la pressione totale della miscela al tempo t = 21 min sarà

$$P_{tot} = P_{A_t} + P_{B_t} + P_{B_t} = 0.2227 - x + 2x + x = 0.3744$$

da cui

$$x = 0.07585$$
 atm

La pressione parziale di A al tempo t= 21 min sarà quindi

$$P_{A} = 0.2227 - x = 0.2227 - 0.07585 = 0.14685 \ atm$$

Usiamo ora la relazione integrata di velocità per una reazione del primo ordine

$$\ln \frac{P_{A_0}}{P_{A_0}} = kt$$

e sostituiamo

$$\ln \frac{0.2227}{0.14685} = k \cdot 21$$

da cui

$$k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Calcoliamo ora la pressione parziale di A al tempo t = 9 min

$$\ln \frac{0.2227}{P_{\Delta}} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 9$$

da cui

$$P_{A_r} = \frac{0.2227}{e^{2.10^{-2}.9}} = 0.1860 \ atm$$

Se ne deduce che dopo 9 minuti la pressione di A è diminuita di 0.2227 – 0.1860 = 0.0367 atm

Ricordando che per ogni x atmosfere di diminuzione della pressione di A, la pressione di B aumenta di 2x atmosfere e quella di C aumenta di x atmosfere, dopo 9 minuti la pressione parziale dei prodotti sarà

$$P_B = 2(0.0367) = 0.0734$$
 atm

$$P_{\rm C} = 0.0367$$
 atm

La pressione totale dopo 9 minuti sarà pertanto

$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C = 0.1860 + 0.0734 + 0.0367 = 0.2961$$
 atm

13) L'idrolisi del bromuro di metile

è una reazione del 1° ordine che può essere seguita prelevando frazioni della miscela di reazione e titolando l'anione bromuro Br⁻ con AgNO₃. A 330 K i volumi di titolante richiesti per frazioni di miscela di reazione, di 10 mL ciascuna sono:

t(min)	0	88	300	412	8
mL AgNO₃	0	5.9	17.3	22.1	49.5

Calcolare la costante di velocità della reazione.

Cinetica di 1° ordine
$$\ln \left[A \right]_t = \ln \left[A \right]_o - k \cdot t \qquad \text{e quindi} \qquad k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\left[A \right]_o}{\left[A \right]_t}$$

I mL di $AgNO_3$ corrispondono direttamente alla quantità di Br che si è formato, equivalente alla quantità x di CH_3Br che ha reagito. E dunque la concentrazione iniziale A_0 di CH_3Br corrisponde alla quantità finale di titolante (49,5 mL), mentre la quantità A_1 al tempo t può essere espressa come ($A_0 - x$)

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\left[A\right]_o}{\left[A\right]_t} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\left[A\right]_o}{\left[A\right]_o - x}$$

La costante di velocità si ricava calcolando valori di K ai vari tempi e poi facendo una media,

$$k_{t=412} = \frac{1}{412} \cdot \ln \frac{49.5}{49.5 - 22.1} = 1,4355 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{t=300} = \frac{1}{300} \cdot \ln \frac{49.5}{49.5 - 17.3} = 1,4335 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{t=88} = \frac{1}{88} \cdot \ln \frac{49.5}{49.5 - 5.9} = 1,4422 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$K \approx 1.437 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1)}$$

14) Determinare la costante di velocità (in min⁻¹) della reazione del 1° ordine, di idrolisi del saccarosio in soluzione acquosa, catalizzata dagli acidi, Saccarosio($C_{12}H_{22}O_{11}$) + H_2O \rightarrow Glucosio($C_6H_{12}O_6$) + Fruttosio($C_6H_{12}O_6$) sapendo che la concentrazione iniziale è 20 g/L e che dopo 178 s è diventata pari a 17.8 g/L.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{2,967} \cdot \ln \frac{20}{17.8} = 3,93 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

15) Determinare la costante di velocità della reazione

CH₃COOC₂H₅ + NaOH → CH₂COONa + C₂H₅OH

sapendo che la reazione è di 1° ordine rispetto a ciascuno dei reagenti e che vengono mescolati volumi uguali di due soluzioni contenenti rispettivamente acetato di etile e soda, ciascuna con concentrazione 40 mM. Dopo 25 min si prelevano 100 mL di miscela di reazione che vengono titolati con 4.2 mL di HCl 125 mM. Calcolare inoltre quanto HCl servirebbe per titolare, dopo 45 min, un altro campione di 100 mL.

Poiché le concentrazioni iniziali dei due reagenti sono uguali $[A_o]=[B_o]$ è possibile ricondurre la reazione ad una cinetica del secondo ordine

$$v = k[A_o][B_o] = k[A_o]$$
$$\frac{1}{[A_t]} - \frac{1}{[A_o]} = kt$$

Poiché sono state mescolati volumi uguali delle due soluzioni, il volume finale è raddoppiato e le concentrazioni si sono dimezzate e dunque $[A_o]$ = 20 mM

La concentrazione $[A_t] = N_1$ di idrossido di sodio al tempo t = 25 min può essere calcolata sapendo che il numero di equivalenti di NaOH presenti in 100 mL (V_1) di soluzione al tempo t ha reagito completamente con il medesimo numero di equivalenti di HCl presenti in 4,2 mL (V_2) di concentrazione $N_2 = 125$ mM

$$\begin{aligned} N_1 \ V_1 &= N_2 \ V_2 \\ [A_t] &= N_1 = N_2 \ V_2 \ / \ V_1 = 125 \cdot 4,2 \ / \ 100 = 5,25 \ mM \end{aligned}$$

la costante di velocità vale

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{[A_1]} - \frac{1}{[A_2]} \right) = \frac{1}{25} \cdot \left(\frac{1}{5,25} - \frac{1}{20} \right) = 5,62 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

noto k è possibile calcolare la concentrazione di NaOH al tempo t = 45 min

$$[A_{45\min}] = \frac{[A_o]}{1 + [A_o]kt} = \frac{20}{1 + 20 \cdot 5,62 \cdot 10^{-3} \cdot 45} = 3,30 \text{ mM}$$

per titolare 100 mL di tale soluzione sarà necessario un volume V_2 di HCl 125 mM pari a

$$V_2 = N_1 V_1 / N_2 = 3,30 \cdot 100 / 125 = 2,64 \text{ mL}$$

16) Calcolare quanto tempo è necessario affinché la concentrazione di monossido di carbonio in una stanza diminuisca del 99% dopo che la fonte del monossido è stata allontanata e la finestra è stata aperta, assumendo che la costante di reazione del primo ordine sia pari a 1.2 h⁻¹.

La relazione di velocità integrata per una cinetica di primo ordine è

$$\ln \frac{\left[A_0\right]}{\left[A_t\right]} = kt$$

dopo t ore la concentrazione di monossido di carbonio è pari ad 1/100 di quella iniziale $[A_t]=10^{-2} [A_0]$

e quindi possiamo scrivere

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A_0]}{[A_t]} = \frac{1}{1.2} \cdot \ln \left(\frac{[A_0]}{10^{-2} [A_0]} \right) = \frac{1}{1.2} \cdot \ln 10^2 = 3,84 \ h$$

17) L'atrazina è un diserbante la cui persistenza nel suolo segue una cinetica di primo ordine. Calcolare dopo quanti giorni viene raggiunto il 20% della concentrazione iniziale del trattamento, sapendo che la sua emivita è di 58 giorni.

La relazione di velocità integrata per una cinetica di primo ordine è

$$\ln \frac{\left[A_0\right]}{\left[A_t\right]} = kt$$

il tempo di dimezzamento o emivita si calcola ponendo $[A_t]=0.5$ $[A_o]$. Possiamo quindi calcolare la costante di velocità

$$k = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{\left[A_0\right]}{0.5 \left[A_0\right]} = \frac{1}{58} \cdot \ln 2 = 0,012 \ d^{-1}$$

e quindi, ponendo [A_t]=0.2 [A_o], il tempo t_{0.2} necessario affinché la concentrazione dell'atrazina diminuisca dell'80%,

$$t_{0.2} = \frac{1}{k} \ln \frac{\lfloor A_0 \rfloor}{0.2 \lfloor A_0 \rfloor} = \frac{1}{0.012} \cdot \ln 5 = 134 \ d$$

.

18) Il tricloro-metil-cloroformiato (difosgene) gassoso si decompone ad alta temperatura in due molecole di fosgene, secondo la reazione del 1° ordine

 $\text{CI-COO-CCI}_3 \rightarrow \text{2COCI}_2$

Una certa quantità di fosgene viene introdotta in un pallone a 280°C. Dopo 751 sec. la pressione è pari a 20.33 Torr; dopo un tempo molto lungo p rimane costante a 30.06 Torr.

L'esperienza viene ripetuta a 305°C e dopo 320 sec. la pressione è di 21.29 Torr, mentre dopo un tempo molto lungo si stabilizza a 26.66 Torr.

Calcolare l'energia di attivazione Ea della reazione.

Poiché la reazione è del tipo $A \rightarrow 2B$, quando il reagente si è completamente trasformato nel prodotto di reazione a t_{∞} il numero di moli iniziali, e quindi anche la pressione, sono raddoppiati. Possiamo dunque scrivere

$$p_0 = p_{\infty}/2$$

Per la reazione a 280°C = 553K sarà allora

$$p_0 = p_{\infty}/2 = 30,06/2 = 15,03 \text{ Torr}$$

Se indichiamo con -x la diminuzione della pressione dovuta alla scomparsa del reagente durante la reazione e con 2x l'aumento di pressione dovuta alla formazione del prodotto, la pressione della miscela al tempo t si può scrivere

$$\begin{aligned} p_{t(mix)} &= p_o - x + 2x = p_o + x \\ x &= p_{t(mix)} - p_o = 20,33 - 15,03 = 5,3 \text{ Torr} \end{aligned}$$

e dunque la pressione parziale del reagente al tempo t=751~s è pari a $p_t=p_o-x=15.03-5,3=9,73$ Torr. Possiamo ora calcolare la costante di velocità

$$k_{553k} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_t} = \frac{1}{751} \cdot \ln \frac{15,03}{9.73} = 5,79 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Eseguiamo i medesimi calcoli per la reazione Per la reazione a 305°C = 578K

$$p_o = p_{\infty}/2 = 26,66/2 = 13,33 \text{ Torr}$$

La pressione della miscela al tempo t si può scrivere

$$p_{t(mix)} = p_o - x + 2x = p_o + x \label{eq:ptmix}$$

$$x = p_{t(mix)} - p_o = 21,29 - 13,33 = 7,96 \text{ Torr}$$

e dunque la pressione parziale del reagente al tempo t=320~s è pari a $p_o-x=13.33-7,96=5,37$ Torr. Possiamo ora calcolare la costante di velocità

$$k_{578k} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_t} = \frac{1}{320} \cdot \ln \frac{13,33}{5.37} = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Usando ora la relazione di Arrhenius

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$

possiamo calcolare l'energia di attivazione

$$E_{att} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8,3145 \cdot \ln \frac{5,79 \cdot 10^{-4}}{2,84 \cdot 10^{-3}}}{\left(\frac{1}{578} - \frac{1}{553}\right)} = 169,05 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

Studiando la reazione di decomposizione dell'ossido nitroso,

 $N_2O \rightarrow N_2 \,+\, 1\!/_2 \,\, O_2$

si trova che a temperatura costante, il tempo di dimezzamento è inversamente proporzionale alla pressione iniziale P0. Variando T si sono ottenuti i seguenti risultati

T °C	694	757
P0 (mmHg)	294	360
t1/2 (s)	1520	212

Determinare:

- a) l'ordine della reazione
- b) K in (mol/L)-1 s-1 a 694 oC
- c) la frazione molare di N2 nella miscela a t = t1/2
- d) Ea per la reazione in esame.

a) Si tratta di una cinetica di secondo ordine.

Infatti per una cinetica di primo ordine il tempo di dimezzamento è costante ed indipendente dalla concentrazione iniziale, mentre per una cinetica di secondo ordine il tempo di dimezzamento risulta inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale.

Ponendo infatti $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_o$ si ottiene

$$\ln \frac{[A]_o}{\frac{1}{2}[A]_o} = \ln 2 = k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_{0}} - \frac{1}{[A]_{0}} = \frac{1}{[A]_{0}} = k \cdot t_{1/2}$$

b) Per calcolare la costante cinetica alla temperatura di 694° C = 967 K, possiamo allora applicare la relazione per reazioni di 2° ordine

$$k = \frac{1}{\left[A\right]_{0} \cdot t_{1/2}}$$

Dall'equazione di stato de gas perfetti si ha $\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$ ed essendo n/V la concentrazione espressa come molarità, possiamo opportunamente sostituire, ottenendo

$$k_{694} = \frac{1}{\left[A\right]_o \cdot t_{1/2}} = \frac{1}{\frac{p_o}{RT} \cdot t_{1/2}} = \frac{1}{\frac{(294/760)atm}{0,082 \cdot (273 + 694)K} \cdot 1520s} = 0,135 \ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

c) se indichiamo ora con n il numero di moli iniziali di N_2O , a t1/2 saranno presenti n/2 moli di N_2O , n/2 moli di N_2 ed n/4 moli di O_2 per un totale di $\frac{5}{4}n$ moli. La frazione molare di N_2O al tempo di dimezzamento sarà pertanto

$$\chi_{N_2O} = \frac{n/2}{5n/4} = \frac{2}{5}$$

d) Operando come in b) calcoliamo ora la costante cinetica a 757°C = 1030K

$$k_{757} = \frac{1}{\frac{p_o}{RT} \cdot t_{1/2}} = \frac{1}{\frac{(360/760)atm}{0,082 \cdot (273 + 757)K} \cdot 212s} = 0,841 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

Usando ora la relazione di Arrhenius possiamo calcolare l'energia di attivazione

$$E_{att} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8,3145 \cdot \ln \frac{0,135}{0,841}}{\left(\frac{1}{1030} - \frac{1}{967}\right)} = 240,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

20) Una reazione avviene per il 20% in 15 minuti a 40 oC, mentre a 60 °C raggiunge la stessa percentuale in 3 minuti. Determinare l'energia di attivazione.

Se la reazione fosse del 1° ordine avremmo per le due temperature

Cinetica di 1° ordine $\ln \frac{\lfloor A \rfloor_o}{\lceil A \rceil} = k \cdot t$

a 40°C
$$\ln \frac{[A]_o}{0.8[A]_o} = k_{40} \cdot 15$$
 a 60°C $\ln \frac{[A]_o}{0.8[A]_o} = k_{60} \cdot 3$

a 60°C
$$\ln \frac{[A]_o}{0.8[A]_o} = k_{60} \cdot 3$$

da cui, eguagliando i secondi membri

$$k_{40} \cdot 15 = k_{60} \cdot 3$$

Se invece la reazione fosse del 2° ordine si avrebbe

 $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]} = k \cdot t$ Cinetica di 2° ordine

a 40°C
$$\frac{1}{0.8 \lceil A \rceil} - \frac{1}{\lceil A \rceil} = k_{40} \cdot 15$$

a 40°C
$$\frac{1}{0.8[A]_a} - \frac{1}{[A]_a} = k_{40} \cdot 15$$
 a 60°C $\frac{1}{0.8[A]_a} - \frac{1}{[A]_a} = k_{60} \cdot 30$

da cui, eguagliando i secondi membri, si ottiene ancora

$$k_{40} \cdot 15 = k_{60} \cdot 3$$

Qualsiasi sia l'ordine della reazione possiamo dunque scrivere

$$\frac{k_{40}}{k_{60}} = \frac{3}{15}$$

che, sostituendo nell'equazione di Arrhenius, ci fornisce

$$E_{att} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8,3145 \cdot \ln \frac{3}{15}}{\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{313}\right)} = 69,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

21) La costante cinetica per la reazione

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

è 5.4 x 10^{-4} M⁻¹s⁻¹ a 326 °C, mentre a 410 °C il suo valore diventa 2.8 x 10^{-2} M⁻¹s⁻¹. Calcolare il più elevato valore che la costante cinetica può assumere per tale reazione

Utilizzando l'equazione di Arrhenius, calcoliamo l'energia di attivazione

$$E_{att} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8,3145 \cdot \ln \frac{5,4 \cdot 10^{-4}}{2,8 \cdot 10^{-2}}}{\left(\frac{1}{683} - \frac{1}{599}\right)} = 159,89 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

Ora calcoliamo il valore del fattore preesponenziale A nella relazione di Arrhenius, che rappresenta il valore della costante cinetica a temperatura infinita.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$

$$k_{T=\infty} = A = k \cdot e^{\frac{E_{att}}{RT}} = 5, 4 \cdot 10^{-4} \cdot 2,7183^{\frac{159.890}{8,3145 \cdot 599}} = 4,73 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

22) La velocità della reazione $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ è stata misurata a varie concentrazioni iniziali di N_2 e H_2 , ottenendo i seguenti risultati

18	uitati			
	misura	$[N_2]$ (M)	[H ₂] (M)	Velocità iniziale (M/min)
	1	0.10	0.10	0.0021
	2	0.10	0.20	0.0084
	3	0.20	0.40	0.0672

Trovare l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente e la costante di velocità specifica

L'equazione di velocità è $v = k[N_2]^a[H_2]^b$

Calcoliamo b

scriviamo la relazione precedente usando i dati del rigo 1 e del rigo 2 (che presentano uguali concentrazioni iniziali di N₂)

rigo 1
$$0,0021 = k[0,10]^a[0,10]^b$$

rigo 2 $0,0084 = k[0,10]^a[0,20]^b$

dividendo membro a membro le due relazioni otteniamo

$$\frac{0,0021}{0,0084} = \left(\frac{0,10}{0,20}\right)^b \qquad \text{e quindi} \qquad b = \frac{\log\left(\frac{0,0021}{0,0084}\right)}{\log\left(\frac{0,10}{0,20}\right)} = 2$$

Calcoliamo a

scriviamo la relazione di velocità usando i dati del rigo 2 e del rigo 3

rigo 2
$$0,0084 = k[0,10]^a[0,20]^b$$

rigo 3 $0,0672 = k[0,20]^a[0,40]^b$

dividendo membro a membro le due relazioni otteniamo

$$\frac{0,0084}{0,0672} = \left(\frac{0,10}{0,20}\right)^a \cdot \left(\frac{0,20}{0,40}\right)^b$$

ed avendo già calcolato b = 2

$$0,125 = (0,5)^a (0,5)^2$$
 e quindi $a = \frac{\log\left(\frac{0,125}{0,5^2}\right)}{\log(0,5)} = 1$

La relazione di velocità è dunque $v = k[N_2][H_2]^2$

Usando ora i valori di un rigo qualsiasi (ad esempio il rigo 1) possiamo calcolare k

$$k = \frac{v}{[N_2] \cdot [H_2]^2} = \frac{0,0021}{0,1 \cdot 0,1^2} = 2,1 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

23) I dati in tabella sono relativi alla reazione 2NO(g) + O2(g) →2 NO2(g)

misura	[NO] ₀ (M)	[O ₂] ₀ (M)	Velocità iniziale di NO (M/s)
1	0.010	0.010	2.5 x 10 ⁻⁵
2	0.020	0.010	1.0 x 10 ⁻⁴
3	0.010	0.020	5.0 x 10 ⁻⁵

- Scrivere l'equazione di velocità per la reazione.
- Calcolare la costante di velocità.
- Calcolare la velocità nell'istante in cui [NO] = 0.015 mol/L e [O2] = 0.0050 mol/L.
- Calcolare la velocità nell'istante in cui NO sta reagendo alla velocità di 1.0 x 10⁻⁴ mol/L·s,

L'equazione di velocità è $v = k[NO]^a[O_2]^b$

Calcoliamo a

scriviamo la relazione precedente usando i dati del rigo 1 e del rigo 2 (che presentano uguali concentrazioni iniziali di O₂)

rigo 1 2.5
$$10^{-5} = k[0,010]^a[0,010]^b$$

rigo 2 1.0 $10^{-4} = k[0,020]^a[0,010]^b$

dividendo membro a membro le due relazioni otteniamo

$$\frac{2.5 \cdot 10^{-5}}{1.0 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0.010}{0.020}\right)^{a} \qquad \text{e quindi} \qquad a = \frac{\log\left(\frac{2.5 \cdot 10^{-5}}{1.0 \cdot 10^{-4}}\right)}{\log\left(\frac{0.010}{0.020}\right)} = 2$$

Calcoliamo b

scriviamo la relazione di velocità usando i dati del rigo 2 e del rigo 3

$$\begin{array}{lll} rigo \ 2 & \ 1.0 \ 10^{-4} \! = \! k[0,\!020]^a[0,\!010]^b \\ rigo \ 3 & \ 5.0 \ 10^{-5} \! = \! k[0,\!010]^a[0,\!020]^b \end{array}$$

dividendo membro a membro le due relazioni otteniamo

$$\frac{1,0\cdot10^{-4}}{5,0\cdot10^{-5}} = \left(\frac{0,020}{0,010}\right)^a \cdot \left(\frac{0,010}{0,020}\right)^b$$

ed avendo già calcolato a = 2

$$2 = 2^{2} \cdot (0,5)^{b}$$
 e quindi $b = \frac{\log\left(\frac{2}{2^{2}}\right)}{\log(0,5)} = 1$

L'equazione di velocità è dunque $v = k[NO]^2[O_2]$

La velocità della reazione è legata alla velocità di scomparsa dei reagenti e di comparsa dei prodotti di reazione dalla seguente relazione

$$v = \frac{1}{2} \frac{\Delta [N_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [O_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta [NO]}{\Delta t}$$

dalla quale si deduce che la velocità di reazione è pari alla metà della velocità con cui reagisce NO Usiamo allora i dati del rigo 1 per calcolare la costante cinetica, facendo attenzione ad usare come velocità iniziale ½ del valore della velocità di reazione di NO

$$k = \frac{v_0}{[NO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{1,25 \cdot 10^{-5}}{0,01^2 \cdot 0,1} = 12,5 \text{ M}^{-2}s^{-1}$$

Calcoliamo ora la velocità nell'istante in cui [NO] = 0.015 mol/L e [O₂] = 0.0050 mol/L.

$$v = k [NO]^2 \cdot [O_2] = 12,5 \cdot 0,015^2 \cdot 0,0050 = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Infine, essendo (come abbiamo appena visto) la velocità di reazione pari alla metà della velocità di scomparsa di NO, nell'istante in cui NO sta reagendo alla velocità di $1.0 \cdot 10^{-4} \, \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$, la velocità di reazione è $5 \cdot 10^{-5} \, \text{M s}^{-1}$

24) L'albumina dell'uovo precipita quando un uovo viene cucinato in acqua bollente (100°C). L'energia di attivazione per questa reazione del primo ordine è pari a 52.0 kJ/mol. Sapendo che il tempo di cottura di un uovo a 100°C è di 3 minuti, stimare il tempo di cottura ad un altezza sul livello del mare in cui l'acqua bolle a 90°C.

Utilizziamo la relazione di Arrhenius combinata per calcolare il rapporto delle costanti cinetiche alle due temperature.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_{att}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{52000}{8,3145} \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{373} \right) = 0.462$$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{0.462} = 1.587$$

Scriviamo ora la relazione integrata di velocità per una cinetica di primo ordine per le due temperature

$$\ln \frac{\left[A\right]_0}{\left[A\right]_t} = k_1 \cdot t_1 \qquad \qquad \ln \frac{\left[A\right]_0}{\left[A\right]_t} = k_2 \cdot t_2$$

dove

 $A_0 = uovo crudo$

 $A_t = uovo cotto$

Eguagliando i secondi membri otteniamo

$$k_1 \cdot t_1 = k_2 \cdot t_2$$

e quindi
 $\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1} = 1,587$

in cui si osserva che le costanti cinetiche alle due temperature sono inversamente proporzionali ai tempi che separano due stadi uguali della reazione. E dunque a 90°C l'uovo impiegherà per cucinare 1,59 volte il tempo impiegato a 100°C

$$t_2 = 1,59 \times t_1 = 1,587 \times 3 = 4,76 \text{ min}$$

25) In un recipiente a 25°C si introduce una quantità di gas A puro tale che, dopo aver chiuso il reattore, la pressione è uguale a 300 mm Hg. Avviene la reazione

$$A (g) \rightarrow B (g) + 2 C (g)$$

La cinetica è seguita misurando la variazione della pressione totale in funzione del tempo. Assumendo un comportamento ideale dei gas, valutare se la reazione segue una cinetica del primo o del secondo ordine e determinare l'ordine di reazione totale rispetto alla scomparsa del reagente. Esprimere infine il valore della costante di velocità in funzione della concentrazione.

t (min)	0	20	30	40	60
P _{tot} (mm Hg)	300	500	556	600	660

Ricaviamo la pressione parziale di A dalla pressione totale, nota la stechiometria della reazione. Consideriamo il bilancio in moli della reazione, all'inizio (t_0) e in generico istante t. Se indichiamo con x il numero di moli di A che hanno reagito al tempo t, formando x moli di B e 2x moli di C, al tempo generico t il numero di moli nel recipiente sarà

$$Ntot = nA + nB + nC = (nA^{\circ} - x)$$

Specie chimica	A	В	C	Tot
moli iniziali	nΑ°	_	_	nΑ°
moli al tempo t	$nA^{\circ} - x$	X	2x	$(nA^{\circ} - x) + x + 2x = nA^{\circ} + 2x$

Poiché la reazione avviene a V costante (recipiente chiuso) e a temperatura costante, possiamo sostituire alle moli le pressioni parziali, in quanto:

 $p_i = n_i \; RT/V \;\;\; ovvero \;\;\;\; p_i \propto n_i \; (la \; pressione \; parziale \; di \; ciascun \; componente \; è \; proporzionale \; al suo numero di moli) quindi:$

$$p_{tot}(t) = (pA^{\circ} - px) + px + 2 px = pA^{\circ} + 2 px$$

$$px = [p_{tot}(t) - pA^{\circ}]/2$$

ad ogni istante sarà:

$$pA = pA^{\circ} - px = 3/2 \ pA^{\circ} - 1/2 \ p_{tot}$$

Calcoliamo ora la pressione parziale di A ai diversi istanti:

t (min)	0	20	30	40	60
p _{tot} (mm Hg)	300	500	556	600	660
$px = [P_{tot}(t) - pA^{\circ}]/2$	0	100	128	150	180
$pA = pA^{\circ} - px$	300	200	172	150	120

Verifichiamo ora, se la reazione segue una cinetica del primo o del secondo ordine.

Per una reazione del primo ordine, l'equazione cinetica integrata è:

$$\ln pA = \ln pA^{\circ} - k t$$

Per una reazione del secondo ordine, l'equazione cinetica integrata è:

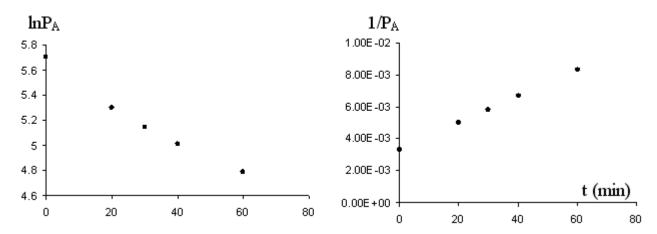
$$1/pA = 1/pA^{\circ} + k t$$

Calcoliamo e riportiamo in grafico le quantità:

t (min)	0	20	30	40	60
ln pA	5.7038	5.2983	5.1475	5.0106	4.7875
1/pA	3.3333 10 ⁻³	5.0000 10 ⁻³	5.8140 10 ⁻³	6,6666 10 ⁻³	8.3333 10 ⁻³

Se la cinetica è del primo ordine rispetto ad A, il grafico che riporta i valori del logaritmo della pressione (ln pA) contro il tempo avrà un andamento lineare.

Se invece la cinetica è del secondo ordine rispetto ad A, sarà il grafico che riporta i valori del reciproco della pressione (1/pA) contro il tempo ad avere un andamento lineare.



I punti del grafico di destra sembrano allinearsi meglio su di una retta. Tuttavia, per un confronto più rigoroso calcoliamo il coefficiente di determinazione R^2 per i due insiemi di dati. R^2 ci fornisce una stima della bontà della regressione lineare (in altre parole ci dice quale dei due gruppi di dati viene più efficacemente rappresentato da una retta)

$$R^{2} = \frac{\left[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)\right]^{2}}{\left[N \cdot \Sigma x^{2} - (\Sigma x)^{2}\right] \cdot \left[N \cdot \Sigma y^{2} - (\Sigma y)^{2}\right]}$$

X	t (min)	0	20	30	40	60	$\Sigma x = 150$
у	ln pA	5.7038	5.2983	5.1475	5.0106	4.7875	$\Sigma y = 25,9477$
xy		0	105,966	154,425	200,424	287,25	$\Sigma xy = 748.065$
\mathbf{x}^2		0	400	900	1600	3600	$\Sigma x^2 = 6500$
y^2		32,5333	28,0720	26.4967	25.1061	22.9202	$\Sigma y^2 = 135.1283$

$$R^{2} = \frac{\left[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)\right]^{2}}{\left[N \cdot \Sigma x^{2} - (\Sigma x)^{2}\right] \cdot \left[N \cdot \Sigma y^{2} - (\Sigma y)^{2}\right]} = \frac{\left[5 \cdot 748.065 - 150 \cdot 25,9477\right]^{2}}{\left[5 \cdot 6500 - \left(150\right)^{2}\right] \cdot \left[5 \cdot 135,1283 - \left(25,9477\right)^{2}\right]} = 0,9775$$

Rieseguiamo il calcolo per l'altro gruppo di dati

X	t (min)	0	20	30	40	60	$\Sigma x = 150$
у	1/ pA	3.3333 10 ⁻³	5.0000 10 ⁻³	5.8140 10 ⁻³	6,6666 10 ⁻³	8.3333 10 ⁻³	$\Sigma y = 2,91473 \ 10^{-2}$
xy		0	1,0000 10 ⁻¹	1.7442 10 ⁻¹	2,6667 10 ⁻¹	5,0000 10 ⁻¹	$\Sigma xy = 1,041085$
x ²		0	400	900	1600	3600	$\Sigma x^2 = 6500$
y ²		1.1111 10 ⁻⁵	2.5000 10 ⁻⁵	3.3802 10 ⁻⁵	4.4444 10 ⁻⁵	6.9444 10 ⁻⁵	$\Sigma y^2 = 1,8380 \ 10^{-4}$

$$R^{2} = \frac{\left[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)\right]^{2}}{\left[N \cdot \Sigma x^{2} - (\Sigma x)^{2}\right] \cdot \left[N \cdot \Sigma y^{2} - (\Sigma y)^{2}\right]} = \frac{\left[5 \cdot 1,041085 - 150 \cdot 0,0291473\right]^{2}}{\left[5 \cdot 6500 - \left(150\right)^{2}\right] \cdot \left[5 \cdot 0,0001838 - \left(0,0291473\right)^{2}\right]} = 0,9999$$

Il valore più elevato del coefficiente di determinazione indica che il secondo gruppo di dati presenta un miglior allineamento (regressione lineare) e dunque il processo presenterà una cinetica di secondo ordine.

$$1/pA = 1/pA^{\circ} + k t$$

il coefficiente angolare della retta rappresenta la costante cinetica k e può essere stimato con il metodo dei minimi quadrati attraverso la seguente relazione

$$k = \frac{N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = \frac{5 \cdot 1,041085 - 150 \cdot 0,0291473}{5 \cdot 6500 - (150)^2} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Esprimiamo ora la costante di velocità in termini di molarità M. Per prima cosa trasformiamo i torricelli in atmosfere

 $8.33 \cdot 10^{-5} (\text{Torr}^{-1} \text{ min}^{-1}) \times 760 (\text{Torr atm}^{-1}) = 6.33 \cdot 10^{-2} (\text{atm}^{-1} \text{ min}^{-1})$

Osserviamo ora come, per trasformare una pressione in una concentrazione sia sufficiente dividerla per RT.

$$p = \frac{n}{V}RT = MRT$$
 e quindi $M = \frac{p}{RT}$

Tuttavia, poiché la costante cinetica ha le dimensioni del reciproco di una pressione (atm⁻¹) dovremo in questo caso moltiplicare per RT

 $k' = k \cdot RT = 6.33 \cdot 10^{-2} (atm^{-1} min^{-1}) \cdot 0.082 (L atm mol^{-1} K^{-1}) \cdot 298 (K) = 1.55 L mol^{-1} min^{-1}$

26) L'attività residua del ¹⁴C presente nei resti di un vegetale è pari a 5,4 disintegrazioni al minuto. Calcolare l'età del reperto, sapendo che il periodo di semitrasformazione del C-14 è di 5568 anni e che l'attività specifica all'equilibrio è di 14 disintegrazioni al minuto.

I decadimenti radioattivi seguono cinetiche di primo ordine. Calcoliamo la costante cinetica k (o costante di decadimento radioattivo) usando la relazione che lega il tempo di dimezzamento alla costante di velocità specifica.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$
 e quindi $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,69315}{5568} = 1,245 \cdot 10^{-4} \, anni^{-1}$

Usiamo ora l'equazione integrata di velocità per le cinetiche di primo ordine

$$\ln \frac{\left[A\right]_0}{\left[A\right]_t} = k \cdot t$$

Tenendo conto che, per i decadimenti radioattivi, le concentrazioni possono essere sostituite con le masse dell'isotopo o con il numero dei suoi atomi o con qualsiasi grandezza proporzionale ad esse come il numero di decadimenti al secondo, possiamo esplicitare il tempo t e scrivere

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{1}{1,245 \cdot 10^{-4}} \cdot \ln \frac{14}{5,4} = 7652 \text{ anni}$$

Problemi da risolvere

- 1) Una reazione del primo ordine del tipo A \rightarrow Prodotti, presenta costante cinetica $k = 2.95 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Calcolare la percentuale di reagente residua dopo 150 s. [64,2%]
- 2) Una reazione del tipo $A \to Prodotti$, risulta di secondo ordine rispetto ad A. Sapendo che la concentrazione iniziale di A è $[A]_0 = 1.00 \text{ M}$ e che al tempo t = 25 minuti, $[A]_t = 0.25 \text{ M}$, calcolare la costante di velocità della reazione, $[1.2 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{min}^{-1}]$
- 3) Si consideri la reazione di decomposizione dell'anidride nitrica

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

Sapendo che con una concentrazione iniziale $[N_2O_5]_0 = 3.15$ M, la velocità iniziale della reazione è $5.45 \cdot 10^{-5}$ M/s, mentre con una concentrazione iniziale $[N_2O_5]_0 = 0.78$ M la velocità iniziale vale $1.35 \cdot 10^{-5}$ M/s, calcolare l'ordine n della reazione e la costante cinetica.

$$[n = 1; k = 1.73 \cdot 10^{-5} s^{-1}]$$

4) La velocità iniziale della reazione $2A + 2B \rightarrow C + D$ viene misurata per differenti condizioni iniziali ed i risultati sono riportati nella seguente tabella:

[A] ₀ (mol/L)	[B] ₀ (mol/L)	Vo (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
0.185	0.133	3.35·10 ⁻⁴
0.185	0.266	1.35·10 ⁻³
0.370	0.133	$6.75 \cdot 10^{-4}$
0.370	0.266	2.70·10 ⁻³

Scrivere l'equazione di velocità e calcolare la costante cinetica.

 $[v = k[A][B]^{2}; k = 0.102 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}]$

5) Il tempo di dimezzamento di un radioisotopo è pari a 4,55 minuti. Sapendo che il decadimento segue una cinetica del primo ordine, calcolare la percentuale di isotopo non decaduto dopo 2 ore.

 $[k = 0.152 \text{ min}^{-1}; A_t = 1.15 \cdot 10^{-6} \%]$

6) Per la reazione $A + B \rightarrow C$, la costante cinetica a 215°C è $5.0 \cdot 10^{-3}$, mentre a t = 452°C vale $1.2 \cdot 10^{-1}$. Calcolare l'energia di attivazione e la costante cinetica a 100°C.

[Eatt = 39.45 kJ/mol; $k = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$]

- 7) La decomposizione di NOCl in NO e Cl_2 presenta $k = 9.3 \cdot 10^{-5}$ a 100°C e $k = 1.0 \cdot 10^{-3}$ a 130°C . Calcolare l'energia di attivazione della reazione. [98,95 kJ/mol]
- 8) Un isotopo radioattivo dell'Astato con emivita di 7,21 ore viene utilizzato per curare il cancro alla tiroide. Calcolare la quantità di radioisotopo residua nell'organismo dopo 14 ore dall'assunzione di 0,1 mg. [k = 0,0961 ore⁻¹; 0.026 mg]
- 9) Sono necessari 143 secondi affinché il 50.0% di una sostanza si decomponga seguendo una cinetica del primo ordine. Calcolare la costante cinetica della reazione di decomposizione. $[k = 0.00485 \text{ s}^{-1}]$
- 10) La reazione tra ioni bromato e ioni bromuro in soluzione acquosa acida è

$$BrO_3^-(aq) + 5Br^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(l) + 3H_2O(l)$$

Usando i dati dei 4 esperimenti riportati in tabella, determinare l'ordine della reazione per ciascuno dei reagenti ed il valore della costante cinetica.

Esperimento	$[BrO_3]_0$ (M)	$[Br^{-}]_{0}(M)$	$[\mathbf{H}^{T}]_0(\mathbf{M})$	v (M/s)
1	0.10	0.10	0.10	$8.0 \cdot 10^{-4}$
2	0.20	0.10	0.10	$1.6 \cdot 10^{-3}$
3	0.20	0.20	0.10	$3.2 \cdot 10^{-3}$
4	0.10	0.10	0.20	$3.2 \cdot 10^{-3}$

$$[v = k[BrO_3^-] [Br^-] [H^+]^2; k = 8.0 L^3 mol^{-3} s^{-1}]$$

11) La reazione 2 $NO(g) + 2 H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2 H_2O(g)$ studiata a 904 °C ha fornito i seguenti dati

Esperimento	$[NO]_o(M)$	$[H2]_o$ (M)	velocità formazione N_2 (M/s)
1	0.420	0.122	0,136
2	0.210	0.122	0,0339
3	0.210	0.244	0,0678
4	0.105	0.488	0,0339

Scrivere l'equazione di velocità e calcolare la costante cinetica $[v = k[NO]^2[H_2]; k = 6.3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}]$

- 12) la decomposizione del cloruro di solforile SO_2C1_2 è una reazione di primo ordine: $SO_2C1_2(g) \rightarrow SO_2(g) + C1_2(g)$ La costante di velocità per la reazione è $2.8 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹ a 600 K. Calcolare il tempo necessario affinché la concentrazione di SO_2C1_2 diminuisca dal valore iniziale di $1.24 \cdot 10^{-3}$ mol/L al valore finale di $0.31 \cdot 10^{-3}$ mol/L [495 min]
- 13) Il cianato di ammonio subisce in acqua un riarrangiamento per dare urea secondo la reazione $NH_4NCO(aq) \rightarrow (NH_2)_2CO(aq)$

L'equazione di velocità per questo processo è $v = k[NH_4NCO]^2$ con k = 0.0113 L·mol⁻¹·min⁻¹. Sapendo che la concentrazione iniziale di cianato nella soluzione è 0.229 mol/L, calcolare il tempo necessario perché essa diminuisca fino a raggiungere il valore 0.180 mol/L. [105 min]

14) La legge cinetica per la reazione di decomposizione di N_2O_5 (per dare NO_2 e O_2) è $v=k[N_2O_5]$. Ad una particolare temperatura il valore della costante cinetica è $k=5.0\cdot 10^{-4}~s^{-1}$. Calcolare l'emivita di N_2O_5 ed il tempo necessario perché la sua concentrazione diminuisca fino ad assumere un valore pari ad un decimo della concentrazione iniziale. $[t_{1/2}=1386~s; t_{1/10}=4605~s]$

15) L'azometano gassoso, $CH_3N=NCH_3$ si decompone per riscaldamento secondo la seguente reazione del primo ordine $CH_3N=NCH_3(g) \rightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$.

La costante cinetica a 425° C è 40.8 min^{-1} . Sapendo che inizialmente sono presenti 2.00 g di azometano, calcolare la quantità residua dopo 0.0500 e quante moli di N_2 si sono formate nel medesimo intervallo di tempo [0,26 g; 0,03 mol]

16) L'isotopo radioattivo Cu-64 è usato nell'acetato rameico per studiate la malattia di Wilson. L'isotopo presenta una emivita di 12,70 ore. Calcolarela frazione di radioisotopo residua dopo 64 ore. [k = 0.0546: 3%]

17) La reazione di decomposizione del protossido di azoto su di una superficie d'oro a 900 °C è del primo ordine $2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$

tempo (min)	[N ₂ O] (mol/L)
15.0	0.0835
30.0	0.0680
80.0	0.0350
120.0	0.0220

Stimare la costante cinetica e calcolare la velocità della reazione quando la concentrazione del protossido è $[N_2O] = 0.035$ mol/L.

 $[k = 0.013 \text{ min}^{-1}; 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M min}^{-1}]$

18) Ad elevate temperature il ciclobutano C_4H_8 , si decompone in etilene secondo la reazione: $C_4H_8(g) \rightarrow 2$ $C_2H_4(g)$. L'energia di attivazione per questa reazione è $E_a=260$ kJ/mol. A 800 K la costante cinetica vale k=0.0315 s⁻¹. Calcolare il valore di k=0.0315 s -1. Calcolare il valore di k=0.0315 s -1.

 $[k = 0.314 \text{ s}^{-1}]$

- 19) Gli ossidi di azoto NO_X (una miscela di NO e NO_2 complessivamente designata come NOX), giocano un ruolo essenziale nella produzione di inquinanti atmosferici. Il NOX nell'atmosfera viene lentamente convertito in N_2 e O_2 attraverso una reazione di primo ordine. Il tempo medio di dimezzamento del NOX in una grande città durante le ore diurne è di 3.9 ore. Assumendo una quantità iniziale di 1.50 mg, calcolare quanto NOX rimane dopo 5.25 ore è quante ore di luce sono necessarie per far diminuire la sua quantità iniziale fino $2.50 \cdot 10^{-6}$ mg. [0,59 mg; 74,7 ore]
- 20) La decomposizione della Fosfina avviene secondo la seguente reazione: $4 \text{ PH}_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6 \text{ H}_2(g)$, la cui legge cinetica risulta essere $v = k[PH_3]$. L'emivita della Fosfina è 37.9 s a 120 °C. Calcolare quanto tempo è necessario affinché si decompongano i tre quarti della Fosfina iniziale e la frazione di Fosfina residua dopo 1 minuto. [75,8 s; 33,4%]
- 21) L'acido ipofluoroso HOF è molto instabile e si decompone secondo una reazione del primo ordine per dare HF e O_2 , con un tempo di dimezzamento di 30 minuti a temperatura ambiente: $HOF(g) \rightarrow HF(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ Sapendo che la pressione parziale di HOF in un recipiente di 1.00 L è inizialmente di $1.00 \cdot 10^2$ mm Hg a 25 °C, calcolare la pressione totale nel recipiente e la pressione parziale di HOF dopo 45 min. $[p_{HOF} = 35,4 \text{ mm Hg}; p_{tot} = 132.3 \text{ mm Hg}]$
- 22) La reazione: $CO_2 + 2 H_2O \rightarrow HCO_3^- + H_3O^+$ è del 1° ordine e, a 298 K, ha una $k = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Calcolare $t_{1/2}$ e quanto tempo occorre affinché la concentrazione di CO_2 si riduca a 1/100 di quella iniziale. $[t_{1/2} = 17,3 \text{ s}; \ t_{1/100} = 115 \text{ s}]$
- 23) Una data reazione ha $t_{1/2}$ = 20 min e segue una cinetica del 1° ordine. Calcolare quanto tempo è necessario affinché la reazione sia completa al 75%.

[k = $3,47 \cdot 10^{-2}$ min-1; $t_{1/4} = 40$ min]

24) La reazione di decomposizione dell'ozono: 2 $O_3 \rightarrow 3$ O_2 è del 2° ordine e ha $k = 1,4\cdot10^{-2}$ M^{-1} s⁻¹ a 350 K. Calcolare quanto ozono rimane dopo 1 ora partendo da una concentrazione iniziale di 1,00·10⁻² M.

$$[O_3]_{1h} = 6.65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

25) Sono stati necessari 143 s per decomporre l'80% di una particolare sostanza. Sapendo che la concentrazione iniziale era 0,060 M e la reazione di decomposizione segue una cinetica del 2° ordine, calcolare il valore della k di velocità ed il tempo di dimezzamento

 $[k = 0,466 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}; t_{1/2} = 36 \text{ s}]$

- 26) La reazione in fase gassosa $CH_4 + 2 S_2 \rightarrow CS_2 + 2 H_2S$ ha le seguenti caratteristiche: a $T = 550^{\circ}C$ presenta $k = 1,11 M^{-1} s^{-1}$ mentre a $T = 625^{\circ}C$ la $k = 6,40 M^{-1} s^{-1}$. Calcolare l'energia di attivazione. $[E_{att} = 1,4\cdot10^5 \text{ J/mol}]$
- 27) La k di velocità per una reazione del 1° ordine è $2,0\cdot10^3$ s⁻¹ a 25° C. L'energia di attivazione è $15,0\cdot10^3$ kJ/mol. Calcolare il valore della k di velocità a 75° C. [$k = 4,77\cdot10^3$ s⁻¹]
- 28) Il tempo di dimezzamento dello Iodio-131 è 8,08 giorni. Partendo da un campione di 5,60 mg, calcolare quanto Iodio rimane dopo 450 ore.

 $[k = 0.00357 \text{ h}^{-1}; 1.12 \text{ mg}]$

- 29) In un reperto animale la frazione di C-14 presente rispetto alla quantità all'equilibrio negli organismi viventi risulta pari a 0,17. Sapendo che il tempo di dimezzamento del C-14 è 5568 anni, calcolare l'età del reperto. $[k = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ anni}^{-1}; t = 1,4 \cdot 10^{4} \text{ anni}]$
- 30) Un chimico desidera fare un esperimento utilizzando 47 Ca ($t_{1/2}$ = 4,5 giorni) e necessita di un campione di 5,0 mg di nuclide. Calcolare che quantità di 47 CaCO₃ deve ordinare, se occorrono 48 h per riceverlo dal fornitore. [k = 0,00642 h^{-1} ; 47 Ca = 6,8 mg; 47 CaCO₃ = 17 mg]
- 31) Nell'esplosione della bomba atomica si forma Sr-90 che decade emettendo particelle β . Sapendo che il suo $t_{1/2}=28$ anni, calcolare il tempo necessario affinché lo Sr si riduca a 1/100 di quello formatosi nell'esplosione nucleare. [k=0.693/28 anni=0.024755 anni⁻¹; $t_{1/100}=186$ anni]
- 32) La velocità iniziale della reazione $NO_{(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow NOCl_{(g)}$ viene misurata per differenti condizioni iniziali ed i risultati sono riportati nella seguente tabella:

[NO] ₀ (mol/L)	$[Cl_2]_0$ (mol/L)	$V_{o} \text{ (mol } L^{-1} \text{ s}^{-1})$
0.250	0.250	$1,43\cdot10^{-6}$
0.250	0.500	$2,86\cdot10^{-6}$
0.500	0.500	11,4·10 ⁻⁶

Scrivere l'equazione di velocità e calcolare la costante cinetica. Determinare infine la velocità di formazione di NOCl, mentre Cl_2 sta reagendo alla velocità di $2.21 \cdot 10^{-7} \, M \, s^{-1}$.

$$[v = k[NO]^{2}[Cl_{2}]; k = 9.15 \cdot 10^{-5} M^{-2} s^{-1}; v_{NOCl} = 4.42 \cdot 10^{-7} M s^{-1}]$$

33) Il bromuro di nitrosile si decompone secondo la seguente reazione:

$$2NOBr(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$$

L'energia di attivazione a 130° C è 78.6 kJ/mol. Calcolare di quanto aumenta il valore della costante cinetica quando la temperatura del processo viene portata a 160° C

$$[k_{160^{\circ}}/k_{130^{\circ}} = 5,1]$$

34) La reazione di decomposizione dell'acido iodidrico in iodio ed idrogeno su di una superficie d'oro è una reazione di ordine zero rispetto ad HI. Sapendo che la costante cinetica vale $0.050~M~s^{-1}$ e che la concentrazione iniziale è $[HI]_o = 0.500~M$, calcolare la concentrazione di HI dopo 5 secondi.

$$[HI]_{10 \text{ s}} = 0.250 \text{ M}$$

35) Il fluoruro di n-amile reagisce con l'etossìdo di sodio secondo l'equazione:

$$n-C_5H_{11}F + NaOC_2H_5 \rightarrow NaF + n-C_5H_{11}OC_2H_5$$

seguendo una cinetica di primo ordine rispetto a ciascuno dei due reagenti. Alla temperatura di 120°C, in cui le concentrazioni iniziali sono 0,372 mol/L dì n-amilfluoruro e 0,463 mol/L di sodioetossido, dopo 85 min 40 s la concentrazione residua dì n—amilfluoruro è 0,274 mol/L. Calcolare la costante specifica di velocità a 120°C e la concentrazione di sodioetossido dopo 136 min dall'inizio della reazione.

$$[k = 1,452 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}; [NaOC_2H_5]_{126 \text{ min}} = 0,327 \text{ mol/L}]$$

14 Leggi dei gas

Problemi risolti

A) 10 g di alluminio reagiscono con tutto l'acido cloridrico presente in 1500 mL di una soluzione, sviluppando idrogeno che alla pressione di 1 atmosfera e alla temperatura di 27 °C occupa un volume di 9,225 l. Calcolare quanti grammi d alluminio rimangono in soluzione e la molarità della soluzione acida.

La reazione che avviene è la seguente

$$2AI + 6HCI \rightarrow 3H_2 + 2AICI_3$$

Calcoliamo quanti grammi di idrogeno sono necessari per occupare un volume di 9,225 litri a 27 °C e 1 atmosfera

$$PV = nRT = \frac{W}{Pm}RT$$

da cui

$$W = \frac{P \cdot V \cdot Pm}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 9,225 \cdot 2}{0,082 \cdot 300} = 0,75g$$

Calcoliamo quanti grammi di alluminio reagiscono per produrre 0,75 g di idrogeno.

$$2Pm_{Al}: 3Pm_{H_2} = X: 0.75$$

che diventa

$$54:6=X:0,75$$
 $X=6,75$ g di Al

In soluzione rimangono quindi 10 - 6,75 = 3,25 g di alluminio che non ha reagito.

Calcoliamo ora quante moli di HCl erano presenti in soluzione.

0.75 g di idrogeno corrispondono a W/Pm = 0.75/2 = 0.375 moli.

Poichè dalla stechiometria della reazione deduciamo che ogni 2 moli di acido cloridrico che reagiscono si produce 1 mole di idrogeno, possiamo scrivere le seguente proporzione

$$2:1=Y:0,375$$
 $Y=0,75$ moli di HCl

poichè 0,75 moli di HCl erano contenute in 1500 mL di soluzione, è semplice calcolarne la molarità

$$M = \frac{n}{V} = \frac{0.75}{1.5} = 0.5 mol/l$$

Problemi da risolvere

- 1. Che pressione verra' esercitata da 0,3 moli di gas contenute in un recipiente di 8 L a 18°C?
- 2. Quante moli di gas occuperanno un recipiente di 486 cm³ a 10°C e 500 mm Hg di pressione?
- 3. Che pressione esercitano 50 g di O2 in un recipiente di 5 L a 25°C?
- 4. $HCI + Zn \rightarrow H_2 + ZnCl_2$

dopo aver bilanciato calcolare che volume occupa l'Idrogeno prodotto dalla reazione di 50 g di Zinco alla pressione di 4,3 atm ed alla temperatura di 150°C?

Dopo aver bilanciato, calcolare che pressione deve sviluppare il Cloro in un recipiente di 10 L a 350°C per reagire completamente con 70 g di Sodio. Calcolare inoltre quanto Cloruro si forma.

6. Quanti grammi di CO₂ si formeranno dalla combustione di 10 g di carbonio (C) in 20 L di O₂ ad una atmosfera di pressione e 250°C? Quale dei due reagenti non reagisce completamente e quanto ne rimane alla fine?

7.
$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$

Dopo aver bilanciato calcolare:

- a) quanti grammi di idrossido di calcio reagiranno completamente con 50 g di acido fosforico
- b) quanti grammi di fosfato di calcio si formano facendo reagire 1 mole di idrossido di calcio con un eccesso di acido fosforico
- c) quante atmosfere sviluppa l'acqua in un recipiente di 2,3 L facendo reagire 333 g di Ca(OH)₂ con 3 moli di H₃PO₄ alla temperatura di 157 °C.
- d) che volume occupa la stessa quantità di acqua ottenuta al punto c) alla pressione di 1,7 atm e alla temperatura di 200 °C
- 8. L'ossido ferrico viene ridotto a ferro elementare dalla reazione con ossido di carbonio, il quale a sua volta si ossida ad anidride carbonica. Calcolare:

- a) Quale sarà la minima quantità di ossido di carbonio che deve reagire per produrre 18,7 g di ferro
- b) quante moli di CO reagiscono completamente con 1,3 moli di ossido ferrico
- c) che pressione svilupperebbe l'anidride carbonica che si forma dalla reazione b) in un recipiente di 5 L alla temperatura di 35°C.
- 9. Un recipiente di 250 mL contiene cripto a 500 mm di Hg. Un recipiente di 450 mL contiene elio a 950 mm di Hg. I due gas vengono mescolati aprendo un rubinetto che collega i due recipienti. Supponendo che la temperatura rimanga costante, calcolare la pressione parziale del cripto nella miscela, la pressione totale e la percentuale di elio presente nella miscela.
- 10. Quanti grammi di Zn debbono essere sciolti in acido solforico per ottenere 500 mL di idrogeno a 20°C e 770 mm di Hg
- 11. Dopo aver aspirato l'aria da un tubo di Crookes viene misurata al suo interno una pressione di 1,2·10⁻⁵ mm di Hg a 27 °C. Se il suo volume è di 500 mL, quante molecole di gas sono rimaste nel tubo?
- 12. L'ossigeno gassoso puro non è necessariamente la fonte meno ingombrante di O₂ per combustibili da usare in volumi limitati a causa della massa della bombola necessaria a contenerlo. Altre fonti più compatte di ossigeno sono l'acqua ossigenata ed il perossido di litio

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

 $2Li_2O_2 \rightarrow 2Li_2O + O_2$

Verificare quanto affermato risolvendo i 3 seguenti problemi:

- a) Una bombola di 125 kg ha una capacità di 90 L. Calcolare la % (p/p) di O₂ rispetto alla massa totale (ossigeno + bombola) quando il recipiente sia riempito di ossigeno a 140 atm a 25 °C.
- b) Calcolare la % (p/p) di O_2 rispetto ad una soluzione al 65 % di H_2O_2 (la massa del recipiente è in questo caso trascurabile).
- c) Calcolare la % (p/p) di O₂ utilizzabile rispetto al perossido di litio puro (la massa del recipiente è trascurabile).
- 13. Per "assorbire" l'anidride carbonica espirata dagli astronauti durante voli di piccola durata può essere usato l'ossido di litio, una delle sostanze più efficienti per ciò che riguarda la capacità di assorbimento per unità di massa.

$$\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$$

Calcolare la capacità di assorbimento in litri di CO2 assorbita per kg di ossido a 20°C e 1 atm.

14. Che volume di acido solfidrico in condizioni normali è necessario per far precipitare completamente del solfuro piomboso da 500 mL di una 3.63·10⁻² M di nitrato piomboso.

15.
$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

Dopo aver bilanciato calcolare il volume d'aria (composizione 20% ossigeno 80% azoto) necessaria per ossidare in condizioni normali 500 g di pirite (FeS₂) ed il volume di anidride solforosa che si ottiene a 80 °C e 780 mm di Hg

16. Il permanganato di potassio (KMnO₄) si può preparare da biossido di manganese secondo le seguenti rezioni:

$$MnO_2 + KOH + O_2 \rightarrow K_2MnO_4 + H_2O$$

 $K_2MnO_4 + CO_2 + H_2O \rightarrow KMnO4 + KHCO_3 + MnO_2$

Dopo aver bilanciato, calcolare il volume di ossigeno necessario per preparare 50 g di permanganato a 25°C e 1 atm.

- 17. Calcolare il volume di CO₂ che si sviluppa dalla reazione di 10 kg di CaCO₃ puro al 70% con acido cloridrico in eccesso alla pressione di 5 atm e a 25°C.
- 18. Un recipiente di 5 L alla temperatura di O °C, contiene 15g di anidride solforosa e 8 g di ossigeno. Calcolare la pressione della miscela.
- 19. Una bombola da 30 L contiene metano (CH₄) alla pressione di 150 atm e alla temperatura di 20°C. Calcolare quanti g di metano rimangono nella bombola dopo che, avendo fatto uscire parte del gas, la pressione si è dimezzata.
- 20. Calcolare la densità in q/L dell'acido solfidrico alla pressione di 1900 mm di Hq e alla temperatura di 5 °C.
- 21. Calcolare la densità dell'aria secca a 20 °C e alla pressione di 1 atm, sapendo che la sua composizione (frazione molare) è la seguente: 20,95% di O_2 ; 78,08% di N_2 ; 0,94% di Ar; 0,03% di CO_2 . Calcolare inoltre la composizione dell'aria espressa come % in peso.
- 22. Una miscela gassosa ha la seguente composizione in peso: 25 % (p/p) di N₂ e 75% (p/p) di H₂. Sapendo che la pressione totale è di 5 atm, calcolare la pressione parziale dei due gas.

Risposte

- 1. 0,9
- 2. 0,014
- 3. 7,46
- 4. $6,21\{2HCl + Zn \rightarrow H_2 + ZnCl_2\}$
- 5. $\{2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl\} 7,78 atm$
- 6. $\{C + O_2 \rightarrow CO_2\}\ 20.5\ g\ di\ CO_2;$ rimangono 4,4 g di C
- 7. a) 56,6 g b) 103 g c)137,9 atm
- 8. a) 14 g b) 3,9 moli 9. P_{Kr} = 178,6 mm P_{tot} = 789,3 mm
 - 3,9 moli c) 15,2 atm $_{t}$ = 789,3 mm χ_{Kr} = 77,4%
- 10. 1,38 g
- 11. 1,933*10¹⁴
- 12. a) 11,7%
 - b) 30,6%
- c) 34,8%

- 13. 801,3 L
- 14. 408 mL
- 15. coeff. stech. (4,11 2,8) 1282,5 L di aria 235 L di anidride solforosa
- 16. coeff. stech. (2,4,1 2,2) (3,4,2 2,4,1) 11,6 L di ossigeno
- 17. 342 L
- 18. 2,17 atm
- 19. 1498 g
- 20. 3,73 g/L
- 21. 1,2 g/L ossigeno = 23,1% azoto = 75,5% argon = 1,3% anidride carbonica = 0,045%
- 22. 4,884 atm 0,116 atm

15 Equilibri chimici in fase gassosa

d)205,3 L

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 $2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2$

Sapendo che la Kc vale 4,9 10², calcolare

- a) la concentrazione delle specie chimiche in equilibrio, la pressione esercitata dalla miscela gassosa all'equilibrio e la Kp;
- b) 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 41 a un volume di 8 L.
- a) Calcoliamo la concentrazione iniziale dell'ammoniaca

$$[NH_3]_{iniz} = \frac{n}{V} = \frac{W/Pm}{V} = \frac{85/17}{4} = 1,25 mol/l$$

se indichiamo con X la concentrazione dell'azoto all'equilibrio, dall'analisi dei coefficienti stechiometrici deduciamo che ogni 2X moli di NH_3 che reagiscono se ne formano X di N_2 e 3X di H_2 .

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

$$Kc = \frac{\left[N_2\right] \cdot \left[H_2\right]^3}{\left[NH_3\right]^2}$$

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. Sostitendo tale valore possiamo ora calcolare le concentrazioni di equilibrio

 $NH_3eq = 1,25 - 2X = 1,25 - 2\dot{\ }0,585 = 0,08 \text{ mol/L}$

 N_2 eq = X = 0,585 mol/L

 H_2 eq = 3X = 3.0,585 = 1,755 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

$$P_{tot} = (M_{NH_3} + M_{N_2} + M_{H_2})RT = (0.08 + 0.585 + 1.755) \cdot 0.082 \cdot 600 = 119atm$$

Calcoliamo ora la Kp

$$Kp = Kc(RT)^{\Lambda n} = 4.9 \cdot 10^{2} (0.082 \cdot 600)^{2} = 1.186 \cdot 10^{6}$$

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

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

Ricalcoliamo ora le concentrazioni di equilibrio a partire da una concentrazione iniziale di NH3 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

$$[NH3]_{eq} = 0.625 - 2X = 1.25 - 2^{\circ}0.302 = 0.021 \text{ mol/L}$$

 $[N2]_{eq} = X = 0.302 \text{ mol/L}$

$$[H2]_{eq} = 3X = 3.0,302 = 0,906 \text{ mol/L}$$

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

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

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

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

Dunque la diminuzione della pressione ha spostato l'equilibrio verso destra (una percentuale maggiore di molecole di NH₃ hanno infatti reagito)

La pressione totale all'equilibrio è ora pari a

$$P_{tot} = (M_{NH_3} + M_{N_2} + M_{H_2})RT = (0.021 + 0.302 + 0.906) \cdot 0.082 \cdot 600 = 60.5atm$$

B) In un reattore di 1 litro a 2000 °K vengono introdotti 57,2 g di CO₂ e 2,6 g di H₂, Si stabilisce il seguente equilibrio $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$

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

- a) le concentrazioni di equilibrio
- b) come variano le concentrazioni di equilibrio se vengono introdotti 7 g di CO
- c) come variano le concentrazioni di equilibrio se la concentrazione iniziale di H2 è 2 M
- d) quale deve essere la concentrazione iniziale di H2 affinchè il vapor d'acqua che si forma sviluppi all'equilibrio una pressione parziale di 20 atm.

Calcoliamo la concentrazione iniziale di CO2 e di H2

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

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

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

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

$$4.4 = \frac{X^2}{(1.3 - X)^2}$$

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

$$X = 0.88 \text{ mol/L}$$

$$[CO_2]eq = [H_2]eq = 1,3 - X = 1,3 - 0,88 = 0,42 \text{ mol/L}$$

 $[CO]eq = [H_2O]eq = X = 0,88 \text{ mol/L}$

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/Pm =7/28 = 0,25 moli La nuova tabella delle concentrazioni sarà

	iniziale	d'equilibrio
$[CO_2]$	1,3	1,3 - X
$[H_2]$	1,3	1,3 - X
[CO]	0,25	X + 0.25
$[H_2O]$	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 mol/L

Le nuove concentrazioni di equilibrio diventano

 $[CO_2]eq = 1,3 - X = 1,3 - 0,843 = 0,457 \text{ mol/L}$

 $[H_2]$ eq = 1,3 - X = 1,3 - 0,843 = 0,457 mol/L

[CO]eq = X + 0.25 = 0.843 + 0.25 = 1.093 mol/L

 $[H_2O]eq = X = 0.843 \text{ mol/L}$

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 e 2 M anzichè 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
$[CO_2]$	1,3	1,3 - X
$[H_2]$	2	2 - X
[CO]	0	X
$[H_2O]$	0	X

Scriviamo la relazione di equilibrio

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

risolvendo l'equazione otteniamo X = 1,042 mol/L

Le nuove concentrazioni di equilibrio diventano

 $[CO_2]eq = 1,3 - X = 1,3 - 1,042 = 0,258 \text{ mol/L}$

 $[H_2]eq = 2 - X = 2 - 1,042 = 0,958 \text{ mol/L}$

[CO]eq = X = 1,042 = 1,042 mol/L

 $[H_2O]eq = X = 1,042 \text{ mol/L}$

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 affichè 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 svilippare una pressione di $20~\rm atm~a~2000~^\circ K$

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{V}RT = M_{H_2O}RT$$

da cui

$$M_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{RT} = \frac{20}{0.082 \cdot 2000} = 0.122 mol/l$$

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 H2, le concentrazioni di equilibrio saranno

	iniziale	d'equilibrio
$[CO_2]$	Y	Y - 0,122
$[H_2]$	Y	Y - 0,122
[CO]	0	0,122
$[H_2O]$	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 mol/LLa concentrazione iniziale dell'idrogeno deve quindi essere $Y = [H_2] \text{iniz} = 0.18 \text{ mol/L}$

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 $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$

Sapendo che a 60 °C la Kc = 8,75 $\dot{1}0^{-2}$ 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 Kp della reazione

$$Kp = Kc(RT)^{\Lambda n} = 8.75 \cdot 10^{-2} (0.082 \cdot 333)^{1} = 2.39$$

Calcoliamo il numero di moli introdotte

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

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

Posto pari ad X il numero di moli di ipoazotide 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 N₂O₄

(0.5 + 2X) moli di NO₂

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

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_{tot}} = \frac{1.5 - X}{2 + X} \qquad P_{N_2O_4} = \chi_{N_2O_4} \cdot P_{tot} = \frac{1.5 - X}{2 + X} \cdot 1.47$$

$$\chi_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_{tot}} = \frac{0.5 + X}{2 + X} \qquad P_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot P_{tot} = \frac{0.5 + X}{2 + X} \cdot 1.47$$

Utilizziamo le pressioni parziali nella relazione di equilibrio espressa come Kp

$$Kp = \frac{\left(P_{NO_2}\right)^2}{\left(P_{N_2O_4}\right)}$$

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

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

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{1.5 - X}{2 + X} = 0.301$$
 $P_{N_2O_4} = \chi_{N_2O_4} \cdot P_{tot} = 0.301 \cdot 1.47 = 0.442$

$$\chi_{NO_2} = \frac{0.5 + X}{2 + X} = 0.699$$
 $P_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot P_{tot} = 0.699 \cdot 1.47 = 1.028$

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

$$M_{NO_2} = \frac{P_{NO_2}}{RT} = \frac{1,028}{0.082 \cdot 333} = 3,76 \cdot 10^{-2} \, mol/l$$

e

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

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

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2,69 \cdot 0.082 \cdot 333}{1.47} = 50 litri$$

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

$$[N_2O_4]_{eq} = \frac{n_{N_2O_{4eq}}}{V} = \frac{1.5 - X}{50} = \frac{1.5 - 0.69}{50} = 1.62 \cdot 10^{-2} \, mol \, / \, l$$

$$[NO_2]_{eq} = \frac{n_{NO_{2}eq}}{V} = \frac{0.5 + 2X}{50} = \frac{0.5 + 1.38}{50} = 3.76 \cdot 10^{-2} \, mol \, / \, l$$

Problemi da risolvere

1. $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$

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

$$[CO_2] = [H_2] = [CO] = 0.01M$$
 $[H_2O] = 0.02M$

Calcolare la Kc

2. $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$

Sapendo che la costante di equilibrio a 200°C e' Kc = 0,457 mol/L, calcolare quanti grammi di Pentacloruro rimangono indecomposti all'equilibrio(g) in un recipiente di 30 L. La Concentrazione iniziale del Pentacloruro e' 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

$$H_2S \leftrightarrow H_2 + S$$

Sapendo che la $Kc = 1,1\cdot10^{-4}$ 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 $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ presenta $Kc = 8,75\dot{\ }10^{-2}$ mol/L. Se poniamo 50 g di N_2O_4 gassoso in un recipiente di 1 L, quale sara' la pressione sviluppata dai due gas all'equilibrio?
- 5. In un recipiente del volume di 1 L avviene la seguente reazione:

$$SbCl_5(g) \leftrightarrow SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$

sapendo che a 212°C la Kp vale 0,338 atm, calcolare quante moli di SbCl₅ non si decompongono e sono presenti all'equilibrio se nel recipiente vengono inizialmente introdotte 2,75 10⁻² moli di SbCl₅.

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

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrow 2CO(g)$$

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

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

$$CO_2(g) + H_2(g) \, \Longleftrightarrow \, CO(g) + H_2O(g)$$

Calcolare la quantità in grammi di CO e H₂O presenti all'equilibrio se inizialmente sono presenti 88 g di CO₂ e 4 g di H₂.

- 8. In un recipiente ermeticamente chiuso del volume di 10 L sono stati introdotti SO_2 e O_2 gassosi. Calcolare la costante Kc 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 $2H_2O(g) \leftrightarrow O_2(g) + 2H_2(g)$, a $1227^{\circ}C$, la costante di equilibrio vale $Kp = 4\dot{\ }10^{-12}$ atm. Calcolare la Kc.
- 10. In un recipiente di 5 L a 400°C viene introdotta 1 mole di NH₃(g). Si produce la seguente reazione

$$NH_3 \leftrightarrow N_2 + H_2$$

Dopo aver bilanciato, calcolare Kc e Kp sapendo che all'equilibrio $N_2 = 8.6 \cdot 10^{-2} M$.

- 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 Kc = 0,1.
- 12. Data la reazione $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$, calcolare la Kc 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 $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ ($Kc = 3,46\dot{1}0^{-3}$).
- 14. Il biossido di azoto è un gas in equilibrio con la sua forma dimera, l'ipoazotide, secondo il seguente equilibrio $2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$

Calcolare la Kc 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 Kp sapendo che a 25°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°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 Kp delle seguenti rezioni vengono date a 0°C

$$\begin{split} & SrCl_2 \ {}^{\dot{}} 6H_2O(s) & \longleftrightarrow & SrCl_2 \ {}^{\dot{}} 2H_2O(s) + 4H_2O(g) & Kp = 6,89 \ {}^{\dot{}} 10^{-12} \ atm^4 \\ & Na_2 HPO_4 \ {}^{\dot{}} 12H_2O(s) & \longleftrightarrow & Na_2 HPO_4 \ {}^{\dot{}} 7H_2O(s) + 5H_2O(g) & Kp = 5,25 \ {}^{\dot{}} 10^{-13} \ atm^5 \\ & Na_2 SO_4 \ {}^{\dot{}} 10H_2O(s) & \longleftrightarrow & Na_2 SO_4(s) + 10H_2O(g) & Kp = 4,08 \ {}^{\dot{}} 10^{-25} \ atm^{10} \end{split}$$

Sapendo che la tensione di vapore dell'acqua a 0°C è di 4,58 mm, calcolare:

- a) la tensione di vapore dell'acqua in equilibrio a 0°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 Na₂SO₄·10H₂0 diventa efflorescente a 0°C.
- 18. A 27 °C e 1 atm il 20% delle molecole di ipoazotide si trasformano in biossido di azoto secondo la reazione $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ Determinare la Kp e la Kc.

Risposte

- 1. Kc = 2
- 2. 584 g 19,65 atm
- 3. 1,36 g
- 4. 17,6 atm
- 5. 1.59[·]10⁻² moli
- 6. 46,4% CO₂ e 53,6% CO Kc = 3,69 \cdot 10⁻² mol/L
- 7. 18,66 g
- 8. 5,97⁻10⁻² (mol/L)⁻¹
- 9. 3.25[·]10⁻¹⁴ mol/L
- 10. $Kc = 1.88 \text{ (mol/L)}^2$ $Kp = 5.8 \cdot 10^3 \text{ atm}^2$
- 11. 0,27 moli
- 12. 9,26 (mol/L)⁻²
- 13. $N_2 = 1,475 \text{ M}$ $O_2 = 0,475 \text{ M}$ $NO = 5.10^{-2} \text{ M}$
- 14. 0,5 (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 $H_2Oeq = 1,55^{-3}$ M
- 17. a) 1,23 mm; 2,66 mm; 2,77 mm
 - b) SrCl₂ 2H₂O 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. Kp = 0.17 atm $Kc = 6.91 \cdot 10^{-3}$.

Problemi risolti

A) Calcolare il pH di una soluzione 1 10 M e 1 10 M di HCl.

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

$$HC1 \rightarrow H^+ + C1$$

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 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

$$HCl \rightarrow H^{+} + Cl^{-}$$

 $H_{2}O \leftrightarrow H^{+} + OH^{-}$

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

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

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⁺.

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

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 Ka = $3,53^{\circ}10^{-4}$.

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

$$HF \leftrightarrow H^+ + F^-$$

Se indichiamo con X le moli/L di HCl che si dissociano all'equilibrio, possiamo costruiamo 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 Ka

$$Ka = 3.53 \cdot 10^{-4} = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = \frac{X^2}{1 - X}$$

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 Ka 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

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

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

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

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

$$Ka = 3.53 \cdot 10^{-4} = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = \frac{X^2}{1 \cdot 10^{-5} - X}$$

Risolvendo l'equazione di 2° grado otteniamo $X = H^{+} = 9.73*10^{-6}$ 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 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

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Se $\alpha = 0.15$, significa che all'equilibrio il 15% delle molecole iniziali di ammoniaca si sono trasformate in altrettanti ioni ammonio NH4⁺ e in un pari numero di ioni OH⁻.

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

	ınızıale	d'equilibrio
$[NH_3]$	Ciniz	Ciniz - α Ciniz
$[\mathrm{NH_4}^+]$	0	α Ciniz
[OH]	0	α Ciniz

La relazione di equilibrio può quindi essere scritta

$$Kb = \frac{\left[NH_{4}^{+}\right] \cdot \left[OH^{-}\right]}{\left[NH_{3}\right]} = \frac{\left(C_{iniz} \cdot \alpha\right)^{2}}{\left(C_{iniz} - C_{iniz} \cdot \alpha\right)} = \frac{C_{iniz} \cdot \alpha^{2}}{\left(1 - \alpha\right)} = \frac{6.8 \cdot 10^{-4} \cdot 0.15^{2}}{\left(1 - 0.15\right)} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

La concentrazione di equilibrio degli ioni OH è

OH =
$$\alpha$$
 Ciniz = 0.15 6.8 10^{-4} = 1.02 10^{-4}

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

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

Problemi da risolvere

- 1. Calcolare il pH di una soluzione:
 - a) 3¹10⁻³ M di acido cloridrico
 - b) 0,25 M di acido perclorico
 - c) 1,5 10⁻² M di idrossido di sodio
 - d) 10⁻⁴ M di acido periodico
 - e) 2¹10⁻¹ M di acido nitrico
 - f) 10^{-3} M di idrossido di potassio
 - g) 6.10^{-2} M di acido metaarsenioso (Ka = 6.10^{-10})
 - h) $1.2 \cdot 10^{-3}$ M di acido ipocloroso (Ka = $3 \cdot 10^{-8}$)
 - i) $2^{10^{-1}}$ M di acido fluoridrico (Ka = $3.5^{10^{-4}}$)

- 1) 10^{-2} M di idrossido di ammonio (Kb = 1,8 \cdot 10⁻⁵)
- m) 10^{-8} M di acido nitrico
- n) 5[·]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 5⁻10⁻² M.
- 4. Quanti mL di una soluzione $2 \cdot 10^{-1}$ M di HClO₄ 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 (Ka = $3.2 \cdot 10^{-8}$), 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 10⁻⁴. Qual è il grado di dissociazione di una soluzione 10⁻³ M.
- 9. Calcolare la Ka di una soluzione 7,2¹0² M di acido benzoico (CH₃CH₂COOH) a pH 2,68.
- 10. Che concentrazione di acido acetico (Ka = 1,8[·]10⁻⁵) è necessaria per ottenere una soluzione a pH 3,45?
- 11. Determinare il pH e la Kb di una soluzione 10^{-2} M di NH₃ dissociata al 4,2%
- 12. Una soluzione di acido acetico ($Ka = 1,8 \cdot 10^{-5}$) è dissociata all'1%. Determinare la molarità ed il pH della soluzione.
- 13. Calcolare il pH e la SO₄²⁻ per una soluzione 6 10⁻³ M di acido solforico, sapendo che la prima dissociazione è totale mentre la costante di seconda dissociazione vale 1,02 10⁻².
- 14. Dopo aver fatto passare dell'acido cloridrico gassoso attraverso dell'acqua si ottiene una soluzione di densità 1,12 g/cm³, contenente il 30,5% di HCl (p/p). Calcolare il pH della soluzione.

d) 4

n) 7,01

h) 5,2

15. Calcolare il valore della Ka di una soluzione 0,1 M di acido formico dissociato al 4,2% .

Risposte

15. $Ka = 1.84 \cdot 10^{-4}$

b) 0.6 a) 2,52 c) 12,2 e) 0,7 g) 5,2 f) 11 m) 6,98 1) 10,63 i) 2,07 2. -0,1863. 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. 6,25¹0⁻⁵ 10. 7,35[·]10⁻³ mol/L 11. pH =10,6 $Kb = 1.8 \cdot 10^{-5}$ 12. 2,75 13. $SO_4^{2-} = 3,16\dot{1}0^{-3} \text{ mol/L}$ pH = 2.0414. 9,4 M

17 Titolazioni

Problemi risolti

A) Calcolare la molarità di una soluzione di $Ba(OH)_2$, 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

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

$$N_{equiv} = \frac{n_{equiv}}{n_{equiv}} = \frac{n_{equiv}}{n_{equiv}} = \frac{1,04}{1,04} = 1.24 eq./1$$

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

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

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

Calcoliamo ora la molarità della soluzione basica

$$M_{Ba(OH)_2} = \frac{N_{Ba(OH)_2}}{n_{OH^-}} = \frac{0.613}{2} = 3.06 \cdot 10^{-1} \, mol \, / \, l$$

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 AgNO₃. Calcolare la percentuale dei due cloruri nella miscela.

Le reazioni che avvengono sono le seguenti

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl$$

 $KCl + AgNO_3 \rightarrow KNO_3 + AgCl$

Indichiamo ora con X₁ i grammi di NaCl e con X₂ i grammi di KCl, per cui

$$X_1 + X_2 = 0,4$$

Calcoliamo ora quanti grammi di AgNO₃ sono contenuti in 57,5 mL di soluzione 0,1 N. Sapendo che la normalità è uguale a

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

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

$$W = \frac{N \cdot V \cdot Pm}{n_{+}} = \frac{0.1 \cdot 0.0575 \cdot 170}{1} = 0.9775g$$

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

$$Pm_{NaCl}: Pm_{AgNO_3} = X_1: Y_1$$
$$Pm_{KCl}: Pm_{AgNO_3} = X_2: Y_2$$

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

$$Y_{1} = \frac{Pm_{AgNO_{3}} \cdot X_{1}}{Pm_{NaCl}} = \frac{170 \cdot X_{1}}{58,45} \qquad Y_{2} = \frac{Pm_{AgNO_{3}} \cdot X_{2}}{Pm_{KCl}} = \frac{170 \cdot X_{2}}{74,56}$$
$$Y_{1} + Y_{2} = \frac{170 \cdot X_{1}}{58,45} + \frac{170 \cdot X_{2}}{74,56} = 0,9775$$

Quest'ultima relazione, assieme alla relazione

$$X_1 + X_2 = 0,4$$

Forma un sistema di due equazioni nelle incognite X₁ e X₂ che, risolto, ci fornisce i seguenti risultati

$$X_1 = 0.104 g$$
 $X_2 = 0.296 g$

Le percentuali dei due sali sono perciò

$$\frac{0,104}{0,4} \cdot 100 = 26,1\%$$
 di NaCl e $\frac{0,296}{0,4} \cdot 100 = 73,9\%$ 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 H₂SO₄ 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 CaCO₃ potrebbero precipitare se fosse aggiunto un eccesso di CaCl₂ a 100 mL di soluzione di Na₂CO₃.
- 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 nevcessari 21,5 mL di NaOH 0,098 N. Calcolare la molarità della soluzione di $(NH_4)_2SO_4$ e la sua concentrazione in g/L.
- 5. Il contenuto in ioduro di una soluzione viene determinato mediante titolazione con solfato cerico $Ce(SO_4)_2$. In presenza di HCl lo ione Γ 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 Na₂CO₃ impuro reagiscono completamente con 36,8 mL di H₂SO₄. Sapendo che 10 mL di questa soluzione acida reagiscono completamente con 12 mL di NaOH 0,1 N, calcolare la percentuale di Na₂CO₃ presente nel campione.
- 8. A 15 mL di una soluzione di acido solforico viene aggiunto BaCl₂ fino a completa precipitazione di BaSO₄. Calcolare la normalità della soluzione acida sapendo che sono precipitati 0,42 g di BaSO₄.
- 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.

Risposte

- 1. 1,59 N 2. 12,5 mL 3,06 g 3. 0,574 g 4. 0,145 M 19,1 g/L
- 5. $2^{\cdot}10^{-3}$ M 0,245 g/L
- 6. 20% di CaCO₃ e 80% di K₂CO₃ 17,45 L di CO₂
- 7. 95,14 %
- 8. 0,24 N
- 9. 42 g
- 10. 1 g di NaOH 1,3 g di KOH

18 Equilibri di dissociazione ionica

18.1 Dissociazione di acidi e basi

Problemi risolti

A) Calcolare la concentrazione delle specie chimiche all'equilibrio, in una soluzione $3\cdot10^{-2}$ M di H_2S , sapendo che la costante di prima dissociazione vale $K_1 = 1\cdot10^{-7}$ e la costante di seconda dissociazione vale $K_2 = 1\cdot10^{-14}$.

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

$$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$$

 $HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$

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.

$$K_{1} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \left[HS^{-}\right]}{\left[H_{2}S\right]} = \frac{\left(X + Y\right) \cdot \left(X - Y\right)}{3 \cdot 10^{-2} - X}$$

$$K_{2} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \left[S^{2-}\right]}{\left[HS^{-}\right]} = \frac{\left(X + Y\right) \cdot Y}{X - Y}$$

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

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

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

Dove [H⁺] 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

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

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 $Y = [H^+]_{\Pi} = [S^{2^-}] = 1 \cdot 10^{-1}$

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

$$[H^{+}]_{tot} = [H^{+}]_{T} + [H^{+}]_{T} = X + Y = 5.47*10^{-5} + 1.10^{-14} = 5.47.10^{-5}$$

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 $1,5^{\circ}10^{-2}$ M in acido acetico (Ka = $1,76^{\circ}10^{-5}$) e $1,8^{\circ}10^{-2}$ M in acido dicloroacetico (Ka = $3,32^{\circ}10^{-2}$).

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

$$CHCl_2COOH \leftrightarrow CHCl_2COO^- + H^+$$

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

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

$$\begin{cases} K_{DCAc} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \left[CHCl_{2}COO^{-}\right]}{\left[CHCl_{2}COOH\right]} = \frac{\left(X+Y\right) \cdot X}{M_{DCAc} - X} \\ K_{Ac} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \left[CH_{3}COO^{-}\right]}{\left[CH_{3}COOH\right]} = \frac{\left(X+Y\right) \cdot Y}{M_{Ac} - Y} \end{cases}$$

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.

$$K_{DCAc} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \left[CHCl_{2}COO^{-}\right]}{\left[CHCl_{2}COOH\right]} = \frac{X^{2}}{M_{DCAc} - X} = \frac{X^{2}}{1,8 \cdot 10^{-2} - X} = 3,32 \cdot 10^{-2}$$

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

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

$$[CHCl_2COOH] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} - X = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

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

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

$$Y = [H^{+}]_{Ac} = [CH_{3}COO^{-}] = 2,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COOH] = 1.5 \cdot 10^{-2} - Y \cdot 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

La concentrazione totale degli ioni H⁺ sarà data da

$$[H^{+}]_{tot} = [H^{+}]_{DCAc} + [H^{+}]_{Ac} = 2.03*10^{-5} + 1.3\cdot10^{-2} \quad 1.3\cdot10^{-2} \text{ mol/L}$$

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

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

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

Gli equilibri presenti in soluzione sono i seguenti

$$HCNO \leftrightarrow HCN^- + H^+$$

Se poniamo

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

 M_1 = concentrazione iniziale dell'acido formico

 K_1 = costante di dissociazione dell'acido formico

Y = concentrazione di acido cianico che si dissocia = [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

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

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 Ka sufficientemente piccola da permetterci di ritenere che il loro grado di dissociazione sia molto basso. In altre parole sia X che Y devono essere sufficiente 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

$$X = \frac{K_1 \cdot M_1}{\sqrt{K_1 \cdot M_1 + K_2 \cdot M_2}} = \frac{1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 2}{\sqrt{1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 2 + 2.2 \cdot 10^{-4} \cdot 1.3}} = \left[HCOO^{-}\right] = 1.4 \cdot 10^{-2} \, mol \, / \, l$$

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

$$X + Y = \frac{K_{1} \cdot M_{1}}{\sqrt{K_{1} \cdot M_{1} + K_{2} \cdot M_{2}}} + \frac{K_{2} \cdot M_{2}}{\sqrt{K_{1} \cdot M_{1} + K_{2} \cdot M_{2}}} = \sqrt{K_{1} \cdot M_{1} + K_{2} \cdot M_{2}} = \left[H^{+}\right] = 2,54 \cdot 10^{-2} \, mol \, / \, l$$

Problemi da risolvere

- 1. Calcolare il pH e la concentrazione degli acetato CH_3COO° e benzoato $C_6H_5COO^{\circ}$ di una soluzione $2^{\circ}10^{-2}$ M in acido acetico ($Ka = 1,8^{\circ}10^{-5}$) e $1^{\circ}10^{-2}$ M in acido benzoico ($Ka = 6,5^{\circ}10^{-5}$).
- 2. Calcolare la concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ e dell'anione acetato CH_3COOH^- in una soluzione 0,1 M in CH_3COOH e 0,05 M in HCl, sapendo che la Ka dell'acido acetico è pari a 1,8 $\dot{\,}$ 10 $\dot{\,}$ 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 ($Ka = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e 0,2 M in HCN ($Ka = 4,8 \cdot 10^{-10}$).
- 4. Calcolare la concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ , H_2PO4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} in una soluzione di acido ortofosforico 10^{-2} M sapendo che $k_1 = 7,1^{\circ}10^{-3}$, $k_2 = 6,2^{\circ}10^{-8}$ e $k_3 = 4,4^{\circ}10^{-13}$.
- 5. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 25 mL di una soluzione $1,7\dot{\,}10^{-5}$ M di acido acetico CH₃COOH (Ka = $1,8\dot{\,}10^{-5}$) con 75 mL di una soluzione $2,8\dot{\,}10^{-3}$ M di acido cianidrico HCN (Ka = $4\dot{\,}10^{-10}$).
- 6. Sapendo che la Kb 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 CHFCOOH ($Ka = 2.6 \cdot 10^{-3}$) 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 $2\dot{\,}10^{-2}$ M in NH_3 (Kb = 1,8 $\dot{\,}10^{-5}$) e 10^{-2} M in KOH.
- 9. Determinare che molarità deve possedere una soluzione di ammoniaca ($Kb = 1.8 \cdot 10^{-5}$) affinchè 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 $1,5^{\circ}10^{-2}$ M in acido acetico HCOOH (Ka = $1.8^{\circ}10^{-5}$) e $2^{\circ}10^{-2}$ M in HCl.
- 11. Determinare il pH e le concentrazioni di equilibrio degli anioni lattato $CH_3CHOHCOO^-$ e fenato $C_6H_5O^-$ di una soluzione $3^{\dot{}}10^{-2}$ M in acido lattico (o acido 2 idrossipropanoico) $CH_3CHOHCOOH$ (Ka = $8.4^{\dot{}}10^{-4}$) e 0.1 M in fenolo C_6H_5OH (Ka = $1^{\dot{}}10^{-10}$).
- 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 $5^{\circ}10^{-2}$ M in acido solfidrico $(K_1 = 1^{\circ}10^{-7}; K_2 = 1,2^{\circ}10^{-13})$ e $1^{\circ}10^{-2}$ M in HCl.
- 14. Calcolare il grado di dissociazione di una soluzione $6.5 \cdot 10^{-3}$ M di acido cloroacetico (Ka = $1.4 \cdot 10^{-3}$).
- 15. Calcolare la concentrazione degli ioni H^+ e CCl_2COO^- di una soluzione 1^10^{-2} M in acido dicloroacetico (Ka = 5,5 $^10^{-2}$) e 1^10^{-2} M in HCl.

Risposte

- 1. pH = 3 $CH_3COO^{-} = 3,6\dot{1}0^{-4}$ $C_6H_5COO^{-} = 6,5\dot{1}0^{-4}$.
- 2. $CH_3COO^- = 3.6 \cdot 10^{-5}$ $H^+ = 0.05 + 3.6 \cdot 10^{-5} 0.05$
- 3. $CN^{-} = 7.16 \cdot 10^{-8}$ $H^{+} = CH_{3}COO^{-} = 1.34 \cdot 10^{-3}$
- 4. $H + = H_2PO_4^- = 5.59 \cdot 10^{-3}$ $HPO_4^{2-} = 6.2 \cdot 10^{-8}$ $PO_4^{3-} = 4.88 \cdot 10^{-18}$
- 5. pH = 5.5
- 6. = 1,5% pH = 11,08 = 17,26% pH = 9,94
- 7. $3.54^{\cdot}10^{-3}$ M
- 8. $3.6\cdot10^{-5}$ M
- 9. 0,12 M
- 10. 1.3 10-4
- 11. pH = 2,7 $CH_3CHOHCOO^- = 5\cdot 10^{-3}$ $C_6H_5O^- = 2\cdot 10^{-9}$
- 12. $H^+ = 7.1 \cdot 10^{-5}$ $S^{2-} = 1.2 \cdot 10^{-13}$
- 13. 6[·]10⁻¹⁸
- 14. = 36,9%
- 15. $H^+ = 1,76\dot{1}0^{-2}$ $CCl_2COO^- = 7,6\dot{1}0^{-3}$

18.2 Equilibri di idrolisi

Problemi risolti

A) Calcolare le concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche ed il pH di una soluzione 1,85¹⁰ M di acetato di sodio CH₃COONa, sapendo che la Ka dell'acido acetico è pari a 1,76¹⁰.

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 1,85¹⁰ mol/L di ione acetato e 1,85¹⁰ mol/L di ione sodio, le quali partecipano ai seguenti equilibri

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

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

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$$

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

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

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

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 CH_3COOH che si forma dalla unione di un CH_3COO^- con un H^+ , una molecola d'acqua si dissoci per ridare lo ione H^+ e uno ione OH^- . In questo modo si devono formare all'equilibrio tante molecole di CH_3COOH 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

$$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$$

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

$$K_{h} = \frac{\left[CH_{3}COOH\right] \cdot \left[OH^{-}\right]}{\left[CH_{3}COO^{-}\right]} = \frac{\left[CH_{3}COOH\right] \cdot \left[OH^{-}\right] \cdot \left[H^{+}\right]}{\left[CH_{3}COO^{-}\right] \cdot \left[H^{+}\right]} = \frac{Kw}{Ka}$$

Se dunque indichiamo con X la quantità di CH_3COO^- che si riassocia per dare X mol/L di CH_3COOH , mentre vengono contemporaneamente liberate X mol/L di ioni OH^- , otterremo la seguente equazione

$$K_h = \frac{Kw}{Ka} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10} = \frac{X^2}{M - X} = \frac{X^2}{1.85 \cdot 10^{-2} - X}$$

risolvendo l'equazione otteniamo

$$X = [OH^{-}] = [CH_{3}COOH] = 3,24^{-}10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[H^{+}] = Kw/OH^{-} = 3.09 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$
 $pH = 8.51$

$$[CH_3COO^{-}] = M - X = 1.85 \cdot 10^{-2} - 3.24 \cdot 10^{-6} = 1.8497 \cdot 10^{-2} \quad 1.85 \cdot 10^{-2}$$

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 Ka = $1,76'10^{-5}$.

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

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

Risolvendo l'equazione otteniamo

$$X = OH^{-} = CH_{3}COOH = 2.35*10^{-8} \text{ mol/L}$$

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 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 proodotti 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

$$Kw = [H^{+}] \cdot [OH^{-}] = (Y - X) \cdot Y$$

$$Ka = \frac{[H^{+}] \cdot [CH_{3}COO^{-}]}{[CH_{3}COOH]} = \frac{(Y - X) \cdot (M - X)}{X}$$

dividendo membro a membro si ottiene

$$K_{h} = \frac{Kw}{Ka} = \frac{\left[OH^{-}\right] \cdot \left[CH_{3}COOH\right]}{\left[CH_{3}COO^{-}\right]} = \frac{Y \cdot X}{M - X}$$

In cui notiamo che l'ipotesi semplificatrice è stata abbondonata, infatti [OH] \neq [CH₃COOH]

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

$$Y^{3} + K_{h}Y^{2} - (Kw + K_{h} \cdot M)Y - Kw \cdot K_{h} = 0$$

Che risolta per approssimazioni successive fornisce il seguente risultato

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

$$X = [CH_3COOH] = 5.51 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

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

$$[CH_3COO^{-}] = M - X = 1.10^{-6} - 5.51.10^{-9} 1.10^{-6} \text{ mol/L}$$

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 $(10^{-7} + 2,35^{\circ}10^{-8} = 1,235^{\circ}10^{-7})$. 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 mol/L su M mol/L iniziali, pari a $5.51\dot{1}0^{-9}$ / 10^{-6} = $5.5\dot{1}0^{-3}$. 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 Kb dell'ammoniaca NH_3 è $Kb = 1.8 \cdot 10^{-5}$, mentre la Ka dell'acido cianico HCNO è $Ka = 2.2 \cdot 10^{-4}$.

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

$$NH_4CNO \rightarrow NH_4^+ + CNO^-$$

Sia lo ione ammonio che lo ione cianato interagiscono con l'equilibrio di dissociazione dell'acqua. il primo per ridare la base debole NH₃, il secondo per ridare l'acido debole HCNO

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$HCNO \leftrightarrow CNO^{-} + H^{+}$$

lo ione ammonio sottrae ioni OH, mentre lo ione cianato sottrae ioni H⁺. Poichè Ka > Kb 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

 $Z = quantità di acqua che si dissocia all'equilibrio in <math>Z \mod L$ di ioni H^+ e $Z \mod L$ di ioni QH^-

X = la quantità di CNO^- che si riassocia, sottraendo X mol/L di ioni H^+ all'acqua, per dare X mol/L di acido cianico indissociato

Y = quantità di NH₄ + che reagisce, sottraendo Y mol/L di ioni OH all'acqua, per dare Y 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

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

$$Ka = \frac{\begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} CNO^- \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} HCNO \end{bmatrix}} = \frac{(Z-X) \cdot (M-X)}{X}$$
$$Kb = \frac{\begin{bmatrix} OH^- \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} NH_4^+ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} NH_3 \end{bmatrix}} = \frac{(Z-Y) \cdot (M-Y)}{Y}$$

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

$$\left[NH_4^{+}\right] + \left[H^{+}\right] = \left[CNO^{-}\right] + \left[OH^{-}\right]$$

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

$$NH_4^+ + CNO^- \leftrightarrow NH_3 + HCNO$$

La cui costante di equilibrio (costante di idrolisi) vale

$$K_{h} = \frac{[NH_{3}] \cdot [HCNO]}{[NH_{4}] \cdot [CNO]} = \frac{Kw}{Ka \cdot Kb}$$

se quindi indichiamo con

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

allora sarà

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

sostitendo opportunamente nella relazione di equilibrio otterremo

$$K_h = \frac{Kw}{Ka \cdot Kb} = 2,525 \cdot 10^{-6} = \frac{X^2}{(0,1-X)^2}$$

che risolta fornisce i seguenti risultati

$$X = [NH_3] = [HCNO] = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[NH_4^+] = [CNO^-] = M - X = 0.1 - 1.58 \cdot 10^{-4} = 9.9842 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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

$$Ka = 2.2 \cdot 10^{-4} = \frac{[H^+] \cdot [CNO^-]}{[HCNO]} = \frac{[H^+] \cdot 9.9842 \cdot 10^{-2}}{1.58 \cdot 10^{-4}}$$
 da cui $[H^+] = 3.48 \cdot 10^{-7}$

$$Kb = 1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{[OH^{-}] \cdot [NH_{4}^{+}]}{[NH_{3}]} = \frac{[OH^{-}] \cdot 9.9842 \cdot 10^{-2}}{1.58 \cdot 10^{-4}}$$
 da cui [OH⁻] = 2.85⁻10⁻⁸

D) Calcolare il pH di una soluzione $5\dot{1}0^{-2}$ M di fosfato biacido di sodio NaH₂PO₄ sapendo che la costante di prima dissociazione dell'acido fosforico vale $K_1 = 7.1\dot{1}0^{-3}$ e la costante di seconda dissociazione vale $K_2 = 6.2\dot{1}0^{-8}$. Il sale è completamente dissociato secondo l'equilibrio

$$NaH_2PO_4$$
 $Na^+ + H_2PO_4$

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

$$H_2PO_4^- + H_2O \iff NaH_2PO_4 + OH^-$$
 $Kh = Kw/K_1 = 1,4 \cdot 10^{-12}$ $H_2PO_4^- \iff HPO_4^{-2-} + H^+$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$

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

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^ H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+$$
 $H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{-2-} + H^+$

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

$$K_{W} = [H^{+}] \cdot [OH^{-}] = (Z - X + Y) \cdot (Z)$$

$$K_{1} = \frac{[H^{+}] \cdot [H_{2}PO_{4}^{-}]}{[H_{3}PO_{4}]} = \frac{(Z - X + Y) \cdot (M - X - Y)}{X}$$

$$K_{2} = \frac{[H^{+}] \cdot [HPO_{4}^{2-}]}{[H_{2}PO_{4}^{-}]} = \frac{(Z - X + Y) \cdot Y}{(M - X - Y)}$$

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 dissoci per dare un anione fosfato monoacido, secondo il seguente equilibrio

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{PO}_4$$

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

$$K = \frac{\left[HPO_{4}^{2-}\right] \cdot \left[H_{3}PO_{4}\right]}{\left[H_{2}PO_{4}\right]} = \frac{K_{2}}{K_{1}}$$

ponendo quindi

$$X = [H_2PO_4] = [H_3PO_4]$$

la relazione di equilibrio diventa

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{\left[HPO_4^{2^-}\right] \cdot \left[H_3PO_4\right]}{\left[H_2PO_4^{-1}\right]} = \frac{X^2}{\left(M - 2 \cdot X\right)^2}$$

che, risolta, ci fornisce

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

[HPO₄²⁻] = 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

$$K_{1} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}{\left[H_{3}PO_{4}\right]} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \frac{M}{1 + 2\sqrt{K}}}{\frac{M\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}}}$$

semplifichiamo ed esplicitiamo H⁺, ottenendo

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

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

$$K_{2} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \left[HPO_{4}^{2-}\right]}{\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \frac{M\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}}}{\frac{M}{1 + 2\sqrt{K}}}$$

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

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

Il pH varrà quindi 4,68.

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

$$K_1 << M$$

 $Kw \ll K_2M$

Problemi da risolvere

- 1. Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di NH₄Cl sapendo che la Kb dell'ammoniaca è pari a 1,8 10⁻⁵.
- 2. Determinare la Kb di Zn(OH)₂ sapendo che il pH di una soluzione 1 10 M di ZnCl₂ è 6,33.
- 3.Calcolare il pH di una soluzione 5 10⁻² M di K₂CrO₄ sapendo che la costante di prima dissociazione dell'acido cromico vale $K_1 = 0.18$ e la seconda è pari a $K_2 = 3.2 \cdot 10^{-7}$.
- 4. Calcolare il pH di una soluzione 1 10⁻³ M di Na₂S sapendo che le costanti di prima e seconda dissociazione dell'acido solfidrico valgono rispettivamente $K_1 = 1.10^{-7}$ e $K_2 = 1.2.10^{-13}$.
- 5. Calcolare il pH di una soluzione 1 10⁻² M di NaHCO₃ sapendo che le costanti di prima e seconda dissociazione dell'acido carbonico valgono rispettivamente $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ e $K_2 = 5,7 \cdot 10^{-11}$.
- 6. Calcolare la concentrazione degli ioni OH e dello ione ossalato² di una soluzione 5 10 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 $K_2 = 6.4 \cdot 10^{-5}$.
- 7. Calcolare il pH di una soluzione 5 10⁻² M di NaH₂PO₄ sapendo che le costanti di prima e seconda e terza dissociazione $\mbox{dell'acido fosforico valgono rispettivamente} \qquad \mbox{$K_1=7,1\dot{\ }10^{-3}$} \qquad \mbox{$K_2=6,2\dot{\ }10^{-8}$ e $K_3=4,4\dot{\ }10^{-13}$} \, .$
- 8. Calcolare il pH di una soluzione 5¹0² M di Na₂HPO₄ sapendo che le costanti di prima e seconda e terza dissociazione $K_1 = 7.1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$ e $K_3 = 4.4 \cdot 10^{-13}$. dell'acido fosforico valgono rispettivamente
- 9. Calcolare il pH di una soluzione 5¹0⁻² M di Na₃PO₄ sapendo che le costanti di prima e seconda e terza dissociazione $K_1 = 7.1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$ e $K_3 = 4.4 \cdot 10^{-13}$. dell'acido fosforico valgono rispettivamente
- 10. Calcolare il pH e la concentrazione di CO₃²⁻ e di H₂CO₃ di una soluzione 10⁻³ M di Na₂CO₃ sapendo che le costanti di prima e seconda dissociazione dell'acido carbonico valgono rispettivamente $K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$ e $K_2 = 5.7 \cdot 10^{-11}$.
- 11. Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di cianato d'ammonio NH₄CNO sapendo che la Kb dell'ammoniaca NH₃ è pari a 1,8¹10⁻⁵ e la Ka dell'acido cianico HCNO è pari a 2,2¹10⁻⁴.
- 12. Calcolare la concentrazione delle specie chimiche in una soluzione 1 10⁻² M di cianuro di ammonio NH₄CN sapendo che la Kb dell'ammoniaca NH₃ è pari a 1,8 10⁻⁵ e la Ka dell'acido cianidrico HCN è pari a 4,8 10⁻¹⁰.

Risposte

```
1. pH = 5,13
2. 4.5 10-5
3. pH = 9.6
4. pH = 11
5. pH = 8,29
6. OH^{-} = 1.56 \cdot 10^{-10} (COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup> = 1.69 \cdot 10<sup>-13</sup>
7. pH = 4,68
8. pH = 9.78
9. pH = 12,38
                          CO_3^{2-} = 6.6 \cdot 10^{-4} H_2CO_3 = 2.2 \cdot 10^{-8}
10. pH = 10.5
11. pH = 6,46
12. 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}
```

18.3 Soluzioni tampone

Problemi risolti

1) Calcolare il pH di una soluzione tampone 0,25 M in acido acetico e 0,7 M in acetato di sodio, sapendo che la Ka dell'acido acetico vale $1,76\cdot10^{-5}$.

Essendo il sale completamente dissociato in soluzione saranno presenti 0,7 mol/L di ioni acetato provenienti dal sale. Poiché 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 C_a la concentrazione iniziale dell'acido e con C_s la concentrazione iniziale del sale, potremmo scrivere

$$Ka = \frac{\left[CH_3COO^{-}\right] \cdot \left[H^{+}\right]}{\left[CH_3COOH\right]} = \frac{\left(C_s + x\right) \cdot x}{\left(C_a - x\right)} = \frac{\left(0, 7 + x\right) \cdot x}{\left(0, 25 - x\right)}$$

risolvendo l'equazione di secondo grado, otteniamo

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

pH = -log (6,29 \cdot 10^{-6}) = 5,2

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 a C_a che rispetto a C_s .

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

$$Ka = \frac{C_s \cdot x}{C_s}$$

dalla quale otteniamo

$$X = \left[H^{+}\right] = Ka \cdot \frac{C_{a}}{C_{s}}$$

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

$$pH = -\log_{10}\left[H^{+}\right] = -\log_{10}Ka \cdot \frac{C_{a}}{C_{s}} = pK - \log_{10}\frac{C_{a}}{C_{s}} = \log\left(1,76\cdot10^{-5}\right) - \log\frac{0,25}{0,7} = 5,2$$

2) Calcolare il pH di una soluzione tampone costruita introducendo $3\cdot10^{-2}$ moli di acido nitrico e $1\cdot10^{-1}$ moli di carbonato monoacido di sodio NaHCO₃ in un litro di soluzione, sapendo che la costante di prima dissociazione dell'acido carbonico è $K_1 = 4,3\cdot10^{-7}$.

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

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3$$

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

 $I \ 3.10^{-2} \ mol/L \ di ioni \ H^+$ provenienti dall'acido forte interferiscono con l'equilibrio di dissociazione dell'acido debole. L'anione proveniente dal sale (HCO $_3$) tende infatti a riassociarsi quasi completamente con gli ioni H^+ per ridare l'acido debole H_2CO_3

$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$$

Verifichiamolo, Detta

Cs = la concentrazione iniziale del sale, pari alla concentrazione iniziale dell'anione HCO₃-

Ca = la concentrazione iniziale dell'acido nitrico, pari alla concentrazione iniziale degli ioni H⁺

x = la quantità di anione che si riassocia, formando <math>x mol/L di H₂CO₃ indissociato

la condizione di equilibrio dell'acido debole diventa

$$K_{1} = 4, 3 \cdot 10^{-7} = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \left[HCO_{3}^{-}\right]}{\left[H_{2}CO_{3}\right]} = \frac{\left(Ca - X\right) \cdot \left(Cs - x\right)}{x} = \frac{\left(3 \cdot 10^{-2} - x\right) \cdot \left(1 \cdot 10^{-1} - x\right)}{x}$$

risolvendo l'equazione di secondo grado si ottiene

$$X = [H_2CO_3] = 2,99999816 \cdot 10^{-2} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

L'anione si è dunque riassociato in modo praticamente completo La concentrazione degli ioni H⁺ sarà quindi pari a

$$[H^+]$$
 = Ca - x = 3.10^{-2} - 2,99999816·10⁻² = 1,84·10⁻⁷ mol/L

$$[HCO_3^-] = Cs - x = 1.10^{-1} - 2,99999816.10^{-2} = 7.10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pH = -log 1,84 \cdot 10^{-7} = 6.73$$

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

$$pH = pK - \log_{10} \frac{[acido]}{[anione]} = pK - \log_{10} \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3]} = -\log_{10} 4.3 \cdot 10^{-7} - \log_{10} \frac{3 \cdot 10^{-2}}{7 \cdot 10^{-2}} = 6.73$$

3) Calcolare il pH di una soluzione tampone ottenuta miscelando 0,3 L di una soluzione $3\cdot10^{-2}$ M di NaH₂PO₄ con 0,45 L di una soluzione $1\cdot10^{-3}$ M di Na₂HPO₄, sapendo che la costante di seconda dissociazione dell'acido fosforico vale $K_2 = 6,23\cdot10^{-8}$.

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 $(HPO_4^{2^-})$.

$$H_2PO_4$$
 \Rightarrow $H^+ + HPO_4^{2-}$

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 $3\cdot10^{-2}$ M di NaH₂PO₄ erano contenute n = M.V = $3\cdot10^{-2}\cdot0.3 = 9\cdot10^{-3}$ moli di H₂PO₄ la concentrazione dell'H₂PO₄ nella nuova soluzione sarà Ca = n/V = $9\cdot10^{-3}$ / 0,75 = $1.2\cdot10^{-2}$ mol/L

Eseguendo lo stesso calcolo anche per l'anione HPO_4^{2-} otterremo Cs = 6.10^{-4} mol/L

E' possibile ora utilizzare la relazione semplificata, ottenendo

$$pH = pK - \log_{10} \frac{\left[acido\right]}{\left[anione\right]} = pK - \log_{10} \frac{\left[H_2PO_4^{-1}\right]}{\left[HPO_4^{2-1}\right]} = -\log_{10} 6,23 \cdot 10^{-8} - \log_{10} \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{6,4 \cdot 10^{-4}} = 5,9$$

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

$$K_1 = 4, 3 \cdot 10^{-7} = \frac{\left[H^+\right] \cdot \left[HPO_4^{\ 2-}\right]}{\left[H_2PO_4^{\ -}\right]} = \frac{x \cdot \left(6 \cdot 10^{-4} + x\right)}{\left(1, 2 \cdot 10^{-2} - x\right)}$$

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

4) Calcolare il pH di una soluzione tampone preparata introducendo 0,5 moli di HF (Ka = $3,53\cdot10^{-4}$) e $7\cdot10^{-2}$ moli di NaOH in un litro di soluzione.

L'effetto tampone si ottiene poiché 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

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

risolvendo l'equazione otterremo

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

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

$$[H^+] = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$
 pH = 2.66

5) Calcolare il pH di un tampone costituito da una soluzione NH₃ 10⁻¹ M / NH₄Cl 10⁻² M, sapendo che la kappa basica dell'ammoniaca è $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Lo ione ammonio $\mathrm{NH_4}^+$ rappresenta l'acido conjugato dell'ammoniaca (ed ovviamente l'ammoniaca è la base conjugata dell'acido NH4⁺)

$$NH_3 + H_2O \Rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

La relazione per il calcolo del pH diventa

$$pH = pk_a - \log \frac{C_{acido}}{C_{base\ coniugata}} = pk_a - \log \frac{|NH_4^+|}{[NH_3]}$$

La k_a è ovviamente quella dell'acido NH_4^+ e si calcola come $k_a = k_w/k_b = 10^{-14}/1,8\ 10^{-5} = 5,6\ 10^{-10}$. $pk_a = -\log (5.6 \cdot 10^{-10}) = 9.26 e dunque$

$$pH = pk_a - \log \frac{\left[NH_4^+\right]}{\left[NH_3\right]} = pk_a - \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 9,26 + 1 = 10,26$$

in alternativa possiamo usare la relazione di Henderson-Hasselbach per una base debole + un suo sale che ci fornisce il pOH

$$pOH = pk_b - \log \frac{\left[Base\right]}{\left[Sale\right]} = pk_b - \log \frac{\left[NH_3\right]}{\left[NH_4^+\right]} = -\log \left(1, 8 \cdot 10^{-5}\right) - \log \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 4,74 - 1 = 3,74$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,74 = 10,26$$

6) Calcolare il pH di un tampone costituito da una soluzione NaH_2PO_4 0,3 M / Na_2HPO_4 5 10^{-2} M. (Acido fosforico $K_1=7,5\cdot10^{-3}$ $K_2=6,2\cdot10^{-8}$ $K_3=2,2\cdot10^{-13}$)

Lo ione diidrogenofosfato H₂PO₄ rappresenta l'acido, mentre l'anione idrogeno fosfato HPO₄ rappresenta la base coniugata. Dobbiamo far riferimento all'equilibrio di seconda dissociazione dell'acido fosforico

$$H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$$
 (K₂ = 6,2·10⁻⁸)

La relazione per il calcolo del pH diventa

$$pH = pk_a - \log \frac{\left[H_2 P O_4^{-}\right]}{\left[H P O_4^{2-}\right]} = \log \left[6, 2 \cdot 10^{-8}\right] - \log \frac{0.3}{5 \cdot 10^{-2}} = 7, 21 - 0, 78 = 6, 43$$

7) Costruire una soluzione 0,3 M tamponata a pH = 8 utilizzando l'acido fosforico ($K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-3}$

I valori delle 3 costanti di dissociazione acida dell'acido fosforico permettono di costruire tre tipi di tamponi equimolari (Ca = Cs) con pH pari a

pH = pk1 = 2,12

pH = pK2 = 7,21

pH = pK3 = 12,66

Per costruire un tampone a pH = 8 dobbiamo pertanto utilizzare la costante di seconda dissociazione, il cui pK è più vicino al pH desiderato (negli altri casi il tampone sarebbe inefficiente a causa di un rapporto Ca/Cs troppo distante dall'unità) e dunque il tampone utilizzerà come acido debole l'anione diidrogenofosfato H₂PO₄ e come sale (base coniugata) l'anione idrogenofosfato HPO₄²

Calcoliamo il rapporto Ca/Cs = $[H_2PO_4^{-1}]$ / $[HPO_4^{2-1}]$ che tale tampone deve possedere per portare il suo pH da 7,21 a 8. Applichiamo la relazione di Henderson-Hasselbalch ed esplicitiamo il rapporto Ca/Cs, usando come concentrazione degli ioni $[H^+] = 10^{-8} M (pH = 8)$

$$\frac{C_a}{C_s} = \frac{\left[H_2 P O_4^{-}\right]}{\left[H P O_4^{2-}\right]} = \frac{\left[H^{+}\right]}{K_a} = \frac{10^{-8}}{6.2 \cdot 10^{-8}} = 0.16$$

Poiché il problema richiede una concentrazione totale del tampone pari a Ca + Cs = $[H_2PO_4^{-1}]$ + $[HPO_4^{2-1}]$ = 0.3 M. esplicitiamo la concentrazione dell'acido

$$Ca = [H_2PO_4^-] = 0.3 - Cs = 0.3 - [HPO_4^{2-}]$$

E sostituiamola nel rapporto delle concentrazioni trovato in precedenza

$$\frac{\left[H_2PO_4^{-}\right]}{\left[HPO_4^{2^{-}}\right]} = \frac{0.3 - \left[HPO_4^{2^{-}}\right]}{\left[HPO_4^{2^{-}}\right]} = 0.16$$

da cui

$$C_s = \left[HPO_4^{2-} \right] = \frac{0.3}{1 + 0.16} = 0.259M$$

$$Ca = [H_2PO_4^-] = 0.3 - [HPO_4^{2-}] = 0.3 - 0.259 = 0.041 M$$

- 8) Partendo da 1 L di NH_3 0.1M (K_b =1.8 10^{-5}) calcolare il volume di NH_4 Cl 0.1 M da aggiungere alla soluzione iniziale per avere pH = 10 ed il volume di HCl 0.3 M da aggiungere alla soluzione iniziale per avere il medesimo pH.
- **A)** L'aggiunta di cloruro di ammonio ad una soluzione di ammoniaca produce un sistema tampone. È infatti presente l'ammoniaca NH₃ ed il suo acido coniugato (lo ione ammonio) La relazione di Henderson-Hasselbach, nella sua forma più generale, ci permette di calcolare il pH di un sistema tampone

$$pH = pk_a - \log \frac{[Acido]}{[Base]} = pk_a - \log \frac{n_{Acido}/V}{n_{Base}/V} = pk_a - \log \frac{n_{Acido}}{n_{Base}}$$

La K_a deve essere quella dell'acido ed in questo caso quindi quella dello ione ammonio che, essendo l'acido coniugato dell'ammoniaca, presenta $k_a = K_w/K_b = 10^{-14}/1.8 \ 10^{-5} = 5.6 \ 10^{-10}$ e quindi p $K_a = -\log 5.6 \ 10^{-10} = 9.26$.

In un litro di soluzione 0,1 M di ammoniaca sono ovviamente presenti 0,1 mol di NH₃.

Ora indichiamo con x il volume di soluzione $0.1 \, M$ di cloruro di ammonio necessario per portare il pH a 10. In questi x L sono presenti un numero di moli di ione ammonio pari a n = MV = 0.1x Potremo ora scrivere

$$pH = pk_a - \log \frac{n_{Acido}}{n_{Base}} = 9,26 - \log \frac{n_{NH_4}}{n_{NH_3}}$$

$$10 = 9,26 - \log \frac{0,1x}{0,1}$$

$$10 = 9,26 - \log x$$

$$\log x = -0,74$$

$$x = 0,182 L$$

B) L'aggiunta di acido cloridrico ad una soluzione di ammoniaca produce un sistema tampone. L'acido salifica infatti l'ammoniaca (una base debole) trasformandola nel cloruro di ammonio

$$NH_3 + HCI \rightarrow NH_4^+ + CI^-$$

In un litro di soluzione 0,1 M di ammoniaca sono presenti 0,1 mol di NH₃.

Ora indichiamo con x il numero di moli di HCl che reagiscono con l'ammoniaca per dare altrettante moli di ione ammonio NH_4^+ e necessarie per portare il pH a 10. Le moli residue di ammoniaca saranno pertanto 0.1 - x e potremo scrivere

$$pH = pk_a - \log \frac{n_{Acido}}{n_{Base}} = 9,26 - \log \frac{n_{NH_4^+}}{n_{NH_3}}$$

$$10 = 9,26 - \log \frac{x}{0,1-x}$$

$$\log \frac{x}{0,1-x} = -0,74$$

$$\frac{x}{0,1-x} = 10^{-0,74} = 0,182$$

$$x = 0,0154 \text{ mol}$$

Calcoliamo ora il volume di soluzione 0,3 M di HCl in cui siano presenti il medesimo numero di moli di acido

$$V = \frac{n}{M} = \frac{0.0154}{0.3} = 0.0513 \text{ L}$$

9) A 700 mL di una soluzione al 6,86% in peso di acido acetico (d = 1,02 g/mL; k_a = 1,8 10^{-5}) si aggiungono 300 mL di una soluzione 1,5 M di idrossido di sodio. Calcolare il pH della soluzione finale.

La base forte NaOH salifica l'acido acetico (un acido debole) trasformandolo nel suo sale (acetato di sodio)

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COO^{-} + Na^{+} + H_2O$$

Calcoliamo quante moli di acido e di base reagiscono e quante moli di anione acetato si formano

Usiamo la densità per convertire il volume della soluzione di acido acetico in peso.

Peso = $d \times V = 1.02 \text{ g/mL} \times 700 \text{ mL} = 714 \text{ g}$

Il 6.86 % di questa quantità è costituito da acido acetico. Quindi in 714 g di soluzione sono presenti

 $714 \times 0.0686 = 48.98 \text{ g di acido acetico}$

Calcoliamo a quante moli corrispondono 48.98~g di acido acetico, dividendo per il suo peso molare (CH₃COOH $P_M = 60~g/mol$)

$$n = W/PM = 48.98 / 60 = 0.816 mol$$

Calcoliamo quante moli di idrossido di sodio sono presenti in 300 mL di una soluzione 1.5 M

$$n = M \times V = 1.5 \text{ mol/L } \times 0.3 \text{ L} = 0.45 \text{ mol}$$

La reazione tra acido acetico ed idrossido di sodio avviene in rapporto molare di 1 a 1

L'idrossido di sodio è una base forte e salifica completamente l'acido debole. Dunque, 0.45 moli di idrossido reagiscono con altrettante moli di acido acetico per dare 0.45 moli di acetato di sodio. Rimangono 0.816 – 0.45 = **0.366** moli di acido acetico.

Si forma quindi una soluzione tampone contenente un acido debole (0.366 moli di acido acetico) e la sua base coniugata (0.45 moli di acetato).

Per calcolare il pH di una soluzione tampone, usiamo l'equazione Henderson-Hasselbach ($pk_a = -log 1,8 10^{-5} = 4,74$)

$$pH = pk_a - \log \frac{n_{Acido}}{n_{Base}} = 4,74 - \log \frac{n_{CH_3COOH}}{n_{CH_2COO^-}} = 4,74 - \log \frac{0,366}{0,45} = 4,83$$

NB. Come nell'esempio precedente, al posto delle concentrazioni abbiamo usato il numero di moli, poiché si trovano disciolte nel medesimo volume di soluzione, per cui nel rapporto delle concentrazioni i volumi si semplificano

10) Calcolare la capacità tampone di una soluzione 0,15 M in acido acetico ($K_a = 1,8 \ 10^{-5}$) e 0,05 M in acetato di sodio.

Il pH del tampone è

$$pH = pk - \log \frac{C_{acido}}{C_{colo}} = -\log \left(1, 8 \cdot 10^{-5}\right) - \log \frac{0, 15}{0, 05} = 4, 74 - 0, 47712 = 4, 26$$

La concentrazione degli ioni H⁺ in soluzione è

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,15}{0,05} = 5,4 \cdot 10^{-5} M$$

Essendo la concentrazione totale del tampone pari a $C_{tot} = Ca + Cs = 0,15 + 0,05 = 0,2 M$, la capacità tampone media è

$$\beta = 2,303 \cdot \left[\frac{K_w}{\left[H^+ \right]} + \left[H^+ \right] + \frac{C_{tot} K_a \left[H^+ \right]}{\left(K_a + \left[H^+ \right] \right)^2} \right] =$$

$$= 2,303 \cdot \left[\frac{10^{-14}}{5,4 \cdot 10^{-5}} + 5,4 \cdot 10^{-5} + \frac{0,2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{\left(1,8 \cdot 10^{-5} + 5,4 \cdot 10^{-5} \right)^2} \right] = 0,086 \ mol / L$$

La capacità tampone massima (che il tampone presenterebbe se lavorasse a Ca = Cs) è

$$\beta_{\text{max}} = 2,303 \cdot \left(\frac{K_w}{K_a} + K_a + \frac{C_{tot}}{4}\right) = 2,303 \cdot \left(\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} + 1,8 \cdot 10^{-5} + \frac{0,2}{4}\right) = 0,115 \ mol / L$$

L'efficienza percentuale del tampone è

$$\frac{\beta}{\beta_{\text{max}}} \cdot 100 = \frac{0,086}{0,115} \cdot 100 = 74,8\%$$

11) 150 mL di una soluzione 0.1 M di NaOH vengono aggiunti a 200 mL di acido formico 0.1 M (pK = 3,75), ed infine viene aggiunta acqua fino a portare il volume finale ad 1 litro. Calcolare il pH

200 mL di soluzione di acido formico 0,1 M contengono $M \cdot V = 0,1 \times 02 = 0,02$ mol di acido formico 150 mL di soluzione di NaOH 0,1 M contengono $M \cdot V = 0,1 \times 015 = 0,015$ mol di NaOH che salificano altrettante moli di acido acetico formando 0,015 mol di acetato di sodio e lasciando inalterate 0,02-0,015 = 0,005 mol di acido acetico Calcoliamo il pH

$$pH = 3,75 - \log \frac{0,005}{0.015} = 4,23$$

12) Calcolare che volumi di soluzione 0,1 M di acido acetico (pK =4.756) e 0,1 M di acetato di sodio è necessario mescolare per ottenere 1 L di tampone 0.1 M a pH = 5,4.

Calcoliamo il rapporto Ca/Cs necessario per ottenere un tampone con il pH desiderato

$$5,4 = 4,756 - \log \frac{C_a}{C_s}$$

$$\frac{C_a}{C_s} = 10^{-(5,4-4,756)} = 0,227$$

$$Ca = 0,227 Cs$$

poiché deve essere Ca + Cs = 0,1 M, sostituendo si ottiene

$$0,227 \text{ Cs} + \text{Cs} = 0,1$$

$$C_s = 10^{-(5,4-4,756)} = \frac{0,1}{1,227} = 0,0815M$$

Poiché in 1 litro di soluzione devono essere presenti 0.0815 mol di acetato dobbiamo usare V = n/M = 0.0815/0.1 = 0.815 L di soluzione 0.1 M di acetato e V = n/M = 0.0185/0.1 = 0.185 L di soluzione 0.1 M di acido acetico.

13) Calcolare che volumi di soluzione 0,1 M di acido fosforico H_3PO_4 (p K_1 =2,12: p K_2 = 7,21; p K_3 = 12,66) e di fosfato di sodio Na_3PO_4 0,1 M è necessario mescolare per ottenere 1 L di tampone 0,1 M a pH = 7,5. Stimare la concentrazione di tutte le specie chimiche presenti nel tampone.

Il pH 7,5 del tampone è vicino al pK $_2$ = 7,21 del secondo equilibrio di dissociazione dell'acido fosforico $H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2^-}$ (pK $_2$ = 7,21)

Questo significa che a questo pH le specie più concentrate nel tampone saranno quelle coinvolte in questo equilibrio $(H_2PO_4^{-1}/HPO_4^{-2})$, mentre il primo ed il terzo equilibrio di dissociazione saranno spostati verso le specie del secondo. Verifichiamo.

Per il primo equilibrio dell'acido fosforico

$$K_{1} = \frac{\left[H^{+}\right]\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}{\left[H_{3}PO_{4}\right]}$$

$$K_{1} = \frac{\left[H^{+}\right]\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}{\left[H_{3}PO_{4}\right]}$$

$$\text{da cui}$$

$$\frac{\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}{\left[H_{3}PO_{4}\right]} = \frac{K_{1}}{\left[H^{+}\right]} = \frac{10^{-pK_{1}}}{10^{-pH}} = 10^{(pH-pK_{1})} = 10^{(7.5-2.12)} = 2,4 \cdot 10^{5} \approx 10^{5}$$

$$\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right] = 2,4 \cdot 10^{5} \left[H_{3}PO_{4}\right]$$

L'equilibrio è completamente spostato verso destra. L'anione $H_2PO_4^-$ è circa 10^5 volte più concentrato dell'acido indissociato H_3PO_4

Per il terzo equilibrio dell'acido fosforico

$$HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}$$
 (pK₃ = 12,66)

$$K_{3} = \frac{\left[H^{+}\right]\left[PO_{4}^{3-}\right]}{\left[HPO_{4}^{2-}\right]}$$
da cui
$$\frac{\left[PO_{4}^{3-}\right]}{\left[HPO_{4}^{2-}\right]} = \frac{K_{3}}{\left[H^{+}\right]} = \frac{10^{-pK_{3}}}{10^{-pH}} = 10^{(pH-pK_{3})} = 10^{(7.5-12.66)} = 6.9 \cdot 10^{-6} \approx 10^{-5}$$

$$\left[PO_{4}^{3-}\right] = 6.9 \cdot 10^{-6} \left[HPO_{4}^{2-}\right]$$

L'equilibrio è completamente spostato verso sinistra. L'anione PO_4^{3-} è circa 10^5 volte meno concentrato del suo acido indissociato HPO_4^{2-}

Scriviamo ora la relazione che esprime il bilancio di massa in soluzione. La concentrazione totale $C=0.1\,M$ della soluzione tampone deve essere uguale alla somma delle concentrazione dell'acido indissociato H_3PO_4 e di tutti i suoi anioni

$$C = [H_3PO_4] + [H_2PO_4] + [HPO_4^2] + [PO_4^3] = 0.1 M$$

Essendo tuttavia trascurabili le concentrazioni di H_3PO_4 e PO_4^{3-} rispetto alle concentrazioni degli altri anioni possiamo scrivere

$$C \approx [H_2PO_4^-] + [HPO_4^2] = 0.1 \text{ M}$$

Ora che abbiamo la somma delle concentrazioni, calcoliamone il rapporto $[H_2PO_4^{-}]$ / $[HPO_4^{2-}]$ Per il secondo equilibrio dell'acido fosforico avremo

$$H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-} (pK_2 = 7,21)$$

$$K_2 = \frac{\left[H^+\right]\left[HPO_4^{2-}\right]}{\left[H_2PO_4^-\right]}$$
 da cui

$$\frac{\left[HPO_4^{2^-}\right]}{\left[H_2PO_4^{-}\right]} = \frac{K_2}{\left[H^+\right]} = \frac{10^{-pK_2}}{10^{-pH}} = 10^{(pH-pK_2)} = 10^{(7,5-7,21)} = 1,95$$

$$\left[HPO_4^{2-}\right] = 1,95\left[H_2PO_4^{-}\right]$$

che, sostituita nella relazione che esprime il bilancio di massa, fornisce

$$C = [H_2PO_4^{-1}] + [HPO_4^{2-}] = [H_2PO_4^{-1}] + 1,95 [H_2PO_4^{-1}] = 2,95 [H_2PO_4^{-1}] = 0,1 M$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{0.1}{2.95} = 0.0339 M$$

mentre la concentrazione dell'altro anione sarà

$$\lceil HPO_4^{2-} \rceil = 1,95 \lceil H_2PO_4^{-} \rceil = 1,95 \cdot 0,0339 = 0,0661 M$$

Scriviamo ora la relazione che esprime il bilancio di carica in soluzione (la somma di tutte le cariche positive deve essere uguale alla somma di tutte le cariche negative).

$$[H^{+}] + [Na^{+}] = [H_{2}PO_{4}^{-}] + 2[HPO_{4}^{2-}] + 3[PO_{4}^{3-}] + [OH^{-}]$$

esplicitiamo la concentrazione degli ioni Na⁺

$$[Na^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Possiamo trascurare sia la concentrazione dell'anione fosfato $PO_4^{3^-}$ che, come abbiamo visto, è 10^5 volte inferiore rispetto a quella degli altri due anioni dell'acido fosforico, che la concentrazioni degli ioni H^+ ed OH^- , le quali, a pH = 7,5, risultano prossime a 10^{-7} M, rispettivamente pari a $[H^+] = 10^{-7.5} = 3,16 \ 10^{-8}$ M e $[OH^-] = 10^{-6.5} = 3,16 \ 10^{-7}$ M Otterremo pertanto

$$[Na^+] \approx [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] = 0.0339 + 2(0.0661) = 0.1661 M$$

Poiché gli ioni sodio in soluzione sono derivati tutti dalla completa dissociazione del fosfato di sodio in rapporto di 1 mole di Na₃PO₄ per 3 moli di Na⁺

$$Na_3PO_4 \rightarrow 3 Na^+ + PO_4^{3-}$$

per avere in soluzione 0,1661 moli di Na⁺ per litro devono essere state sciolte 0,1661 : 3 = 0,05537 moli di Na₃PO₄ per litro.

Tale quantità è presente in $V = n/M = 0.05537/0.1 = 0.5537 L di soluzione 0.1 M di <math>Na_3PO_4$.

Le rimanenti 0.1 - 0.05537 = 0.04463 mol dovranno pertanto provenire da V = n/M = 0.04463/0.1 = 0.4463 L di soluzione 0,1 M di H₃PO₄.

In definitiva, per costruire 1 L di tampone 0,1 M a pH = 7,5 dobbiamo miscelare 553,7 mL di soluzione 0,1 M di Na₃PO₄ con 446,3 mL di soluzione 0,1 M di H₃PO₄

Calcoliamo infine la concentrazione delle altre specie presenti in soluzione Dal primo equilibrio dell'acido fosforico

$$[H_3PO_4] = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{K_1} = \frac{10^{-7.5} \cdot 0,0339}{10^{-2.12}} = 1,41 \cdot 10^{-7} M$$

Dal terzo equilibrio dell'acido fosforico

$$\left[PO_4^{3-} \right] = \frac{K_3 \cdot \left[HPO_4^{2-} \right]}{\left[H^+ \right]} = \frac{10^{-pK_3} \cdot \left[HPO_4^{2-} \right]}{10^{-pH}} = = 10^{(7,5-12,66)} \cdot 0,0661 = 4,57 \cdot 10^{-7} M$$

14) Calcolare il pH di una soluzione 0,06 M di acido fosforico H_3PO_4 (p $K_1 = 2,12$; p $K_2 = 7,21$; p $K_3 = 12,66$) e 0,04 M di fosfato di sodio Na₃PO₄.

Le due specie chimiche in soluzione danno luogo ai seguenti equilibri

1) la prima dissociazione acida dell'acido fosforico($K_1 = 10^{-pK_1} = 10^{-2.12} = 7.5 \cdot 10^{-3}$)

$$H_3PO_4 \leftrightarrows H^+ + H_2PO_4$$

 ${\rm H_3PO_4} \ \leftrightarrows \ {\rm H^+ + H_2PO_4}^{-}$ 2) l'idrolisi basica dell'anione fosfato ($K_h = 10^{-(14-pK_3)} = 10^{-(14-12,66)} = 4,6\cdot 10^{-2}$)

$$PO_4^{3-} + H_2O = HPO_4^{2-} + OH^{-}$$

I due equilibri si disturbano reciprocamente in quanto gli ioni H⁺ prodotti dal primo tendono a reagire con gli ioni OH⁻ prodotti dal secondo per neutralizzarsi, dando acqua (l'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua è infatti fortemente spostato verso l'acqua indissociata). Il processo sottrae dunque prodotti di reazione (H+ e OH-) ad entrambi gli equilibri, spostandoli verso destra.

Possiamo dunque ritenere che all'equilibrio in soluzione saranno presenti in elevate concentrazioni gli ioni diidrogenofosfato H₂PO₄ e idrogenofosfato HPO₄², mentre sarà trascurabile la presenza di acido fosforico indissociato H₂PO₄ e dell'anione fosfato PO₄3-

Questo ci permette di introdurre una prima approssimazione nei calcoli. Scriviamo la relazione che esprime il bilancio di massa in soluzione. La concentrazione totale $C = [H_3PO_4]_{iniz} + [PO_4]_{iniz} = 0.06 + 0.04 = 0.1$ M della soluzione deve essere uguale alla somma delle concentrazione dell'acido e di tutti i suoi anioni

$$C = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0,1$$

Tuttavia possiamo trascurare le specie chimiche che abbiamo visto essere presenti in quantità estremamente piccole rispetto alle altre e scrivere

$$C \approx [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 0.1$$

In soluzione è dunque presente un tampone correlato al secondo equilibrio di dissociazione acida dell'acido fosforico $H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-} (pK_2 = 7,21)$

$$K_{2} = \frac{\left[H^{+}\right]\left[HPO_{4}^{2-}\right]}{\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}$$

Per poterne calcolare il pH dobbiamo stimare le concentrazioni della specie acida (H₂PO₄-) e del suo anione (HPO₄²-). Scriviamo allora la relazione che esprime il bilancio di carica (la somma di tutte le cariche positive deve essere uguale alla somma di tutte le cariche negative).

$$[H^+] + [Na^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

Poiché gli ioni sodio Na⁺ in soluzione sono derivati tutti dalla completa dissociazione del fosfato di sodio in rapporto di 1 mole di Na₃PO₄ per 3 moli di Na⁺

$$Na_3PO_4 \rightarrow 3 Na^+ + PO_4^{3-}$$

la loro concentrazione sarà 3 volte la concentrazione iniziale del fosfato

$$[Na^+] = 3[PO_4^{3-}]_{iniz} = 3 \times 0.04 = 0.12 M$$

Possiamo poi trascurare, come abbiamo fatto in precedenza, la concentrazione dell'anione fosfato PO₄3-. Inoltre, poiché è presumibile che il tampone lavorerà ad un pH prossimo a p $K_2 = 7,21$, possiamo trascurare anche le concentrazioni degli ioni H^+ ed OH^- , le quali, a tale pH, risulteranno prossime a 10^{-7} M

$$[Na^+] \approx [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^2] = 0.12 M$$

Esplicitiamo la concentrazione dell'anione diidrogenofosfato

$$[H_2PO_4^-] = 0.12 - 2[HPO_4^{2-}]$$

e sostituiamola nella relazione approssimata che esprime il bilancio di massa

 $[H_2PO_4^{-1}] + [HPO_4^{2-}] = 0.12 - 2[HPO_4^{2-}] + [HPO_4^{2-}] = 0.1$

da cui

$$[HPO_4^{2-}] = 0.12 - 0.1 = 0.02 M$$

е

$$[H_2PO_4^-] = 0.1 - [HPO_4^{2-}] = 0.1 - 0.02 = 0.08 M$$

Usiamo ora la relazione di Henderson-Hasselbach per calcolare il pH

$$pH = pK_2 - \log \frac{\left[H_2 P O_4^{-1}\right]}{\left[H P O_4^{2-1}\right]} = 7,21 - \log \frac{0,08}{0,02} = 6,61$$

15) Calcolare la frazione molare delle specie chimiche presenti in un tampone fosfato (H_3PO_4 pK₁ = 2,12; pK₂ = 7,21; pk₃ = 12,66) a pH = 0; 2; 4; 6; 8: 10; 12; 14

L'acido fosforico presenta i seguenti tre equilibri di dissociazione acida

1)
$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^- \quad (pK_1 = 2,12)$$

$$K_1 = \frac{\left[H^+\right]\left[H_2PO_4^-\right]}{\left[H_3PO_4\right]} = 10^{-pK_1}$$

2)
$$H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-} (pK_2 = 7,21)$$

$$K_2 = \frac{\left[H^+\right]\left[HPO_4^{2-}\right]}{\left[H_2PO_4^-\right]} = 10^{-pK_2}$$

3)
$$HPO_4^{2-} \leftrightarrows H^+ + PO_4^{3-} \quad (pK_3 = 12,66)$$

$$K_3 = \frac{\left[H^+\right]\left[PO_4^{3-}\right]}{\left[HPO_{.}^{2-}\right]} = 10^{-pK_3}$$

le specie chimiche presenti in un tampone fosfato sono H_3PO_4 H_2PO_4 H_2PO_4 PO_4 PO_4

Calcoliamo, ad esempio, la frazione molare dell'acido fosforico indissociato

$$\chi_{H_{3}PO_{4}} = \frac{\left[H_{3}PO_{4}\right]}{\left[H_{3}PO_{4}\right] + \left[H_{2}PO_{4}^{-}\right] + \left[HPO_{4}^{2-}\right] + \left[PO_{4}^{3-}\right]}$$

usando le relazioni di equilibrio, esprimiamo le concentrazioni degli anioni in funzione della concentrazione dell'acido indissociato

Dalla prima relazione di equilibrio

$$\left[H_2PO_4^-\right] = K_1 \frac{\left[H_3PO_4\right]}{\left[H^+\right]}$$

Dalla seconda relazione di equilibrio

$$\left[HPO_4^{2-}\right] = K_2 \frac{\left[H_2PO_4^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]} = K_1 K_2 \frac{\left[H_3PO_4\right]}{\left[H^{+}\right]^2}$$

Dalla terza relazione di equilibrio

$$\left[PO_{4}^{3-}\right] = K_{3} \frac{\left[HPO_{4}^{2-}\right]}{\left[H^{+}\right]} = K_{1}K_{2}K_{3} \frac{\left[H_{3}PO_{4}\right]}{\left[H^{+}\right]^{3}}$$

sostituiamo le concentrazioni così trovate nella relazione che fornisce la frazione molare

$$\chi_{H_{3}PO_{4}} = \frac{\left[H_{3}PO_{4}\right]}{\left[H_{3}PO_{4}\right] + K_{1}\frac{\left[H_{3}PO_{4}\right]}{\left[H^{+}\right]} + K_{1}K_{2}\frac{\left[H_{3}PO_{4}\right]}{\left[H^{+}\right]^{2}} + K_{1}K_{2}K_{3}\frac{\left[H_{3}PO_{4}\right]}{\left[H^{+}\right]^{3}}}$$

dividendo numeratore e denominatore per H₃PO₄] otteniamo

$$\chi_{H_{3}PO_{4}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{1}}{\left\lceil H^{+} \right\rceil^{2}} + \frac{K_{1}K_{2}}{\left\lceil H^{+} \right\rceil^{2}} + \frac{K_{1}K_{2}K_{3}}{\left\lceil H^{+} \right\rceil^{3}}} = \frac{\left[H^{+} \right]^{3}}{\left[H^{+} \right]^{3} + K_{1}\left[H^{+} \right]^{2} + K_{1}K_{2}\left[H^{+} \right] + K_{1}K_{2}K_{3}}$$

e volendo usare i valori di pH e pk

$$\chi_{H_3PO_4} = \frac{10^{-3\,pH}}{10^{-3\,pH} + 10^{-(\,pK_1 + 2\,pH)} + 10^{-(\,pK_1 + pK_2 + pH)} + 10^{-(\,pK_1 + pK_2 + pK_3)}}$$

Così la frazione molare dell'acido fosforico indissociato a pH = 0 sarà

$$\chi_{H_3PO_4} = \frac{10^0}{10^0 + 10^{-(2,12+0)} + 10^{-(2,12+7,21+0)} + 10^{-(2,12+7,21+12,66)}} = 0,9925$$

il 99,25 % delle molecole in soluzione sono indissociate, mentre a pH = 2

$$\chi_{H_3PO_4(pH=2)} = \frac{10^{-6}}{10^{-6} + 10^{-(2,12+4)} + 10^{-(2,12+7,21+2)} + 10^{-(2,12+7,21+12,66)}} = 0,5686$$

e così via.

Calcoliamo ora la frazione molare dell'anione diidrogenofosfato

$$\chi_{H_{2}PO_{4}^{-}} = \frac{\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}{\left[H_{3}PO_{4}\right] + \left[H_{2}PO_{4}^{-}\right] + \left[HPO_{4}^{2-}\right] + \left[PO_{4}^{3-}\right]}$$

ed usando, in modo analogo a quanto fatto in precedenza, le relazioni di equilibrio, per esprimere le concentrazioni a denominatore in funzione della concentrazione dell'anione diidrogenofosfato, otteniamo

$$\chi_{H_{2}PO_{4}^{-}} = \frac{\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}{\frac{\left[H^{+}\right]}{K_{1}}\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right] + \left[H_{2}PO_{4}^{-}\right] + \frac{K_{2}}{\left[H^{+}\right]}\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right] + \frac{K_{2}K_{3}}{\left[H^{+}\right]^{2}}\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}$$

che, riordinata, fornisce

$$\chi_{_{H_{2}PO_{4}^{-}}} = \frac{K_{1} \left[H^{+} \right]^{2}}{\left\lceil H^{+} \right\rceil^{3} + K_{1} \left\lceil H^{+} \right\rceil^{2} + K_{1} K_{2} \left\lceil H^{+} \right\rceil + K_{1} K_{2} K_{3}}$$

e, usando i valori di pH e pK

$$\chi_{H_2PO_4^-} = \frac{10^{-(pK_1+2pH)}}{10^{-3pH} + 10^{-(pK_1+2pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pK_3)}}$$

Ripetendo la procedura si ottengono per gli altri due anioni le seguenti relazioni

$$\chi_{HPO_4^{2-}} = \frac{10^{-(pK_1 + pK_2 + pH)}}{10^{-3pH} + 10^{-(pK_1 + 2pH)} + 10^{-(pK_1 + pK_2 + pH)} + 10^{-(pK_1 + pK_2 + pK_3)}}$$

	$10^{-(pK_1+pK_2+pK_3)}$
$\chi_{PO_4^{3-}} =$	$\frac{10^{-3pH} + 10^{-(pK_1 + 2pH)} + 10^{-(pK_1 + pK_2 + pH)} + 10^{-(pK_1 + pK_2 + pK_3)}}{10^{-3pH} + 10^{-(pK_1 + 2pH)} + 10^{-(pK_1 + pK_2 + pK_3)}}$

Sostituendo gli opportuni valori di pH e PK si ottengono i risultati riportati nella seguente tabella

pН	$\chi_{H_3PO_4}$	$\chi_{_{H_2PO_4^-}}$	$\chi_{{\scriptscriptstyle HPO_4^{2-}}}$	$\chi_{PO_4^{3-}}$
0	0,9125	0,0075	$\approx 0 (4,64 \ 10^{-10})$	$\approx 0 (1,02 \ 10^{-22})$
2	0,5686	0,4314	$\approx 0 (2,65 \ 10^{-6})$	$\approx 0 (5,82 \ 10^{-17})$
4	0,0130	0,9864	0,0006	$\approx 0 (1,33 \ 10^{-12})$
6	$\approx 0 (1,24 \ 10^{-4})$	0,9418	0,0581	$\approx 0 (1,27 \ 10^{-8})$
8	$\approx 0 (1.84 \ 10^{-7})$	0,1395	0,8604	$\approx 0 (1,82 \ 10^{-5})$
10	$\approx 0 (2,13 \ 10^{-11})$	0,0016	0,9962	0,0022
12	$\approx 0 (1,75 \ 10^{-15})$	$\approx 0 (1,33 \ 10^{-5})$	0,8205	0,1795
14	$\approx 0 (9,34 \ 10^{-21})$	$\approx 0 (7,09 \ 10^{-9})$	0,0437	0,9563

16) Se 50 mL di HCI 0.01 M vengono aggiunti a 100 mL di un tampone fosfato 0.05 M a pH = 7,8 (H₃PO₄ pK₁ = 2,12; pK₂ = 7,21; pk₃ = 12,66), qual è il pH risultante? E quali sono le concentrazioni di H₂PO₄ e HPO₄² nella soluzione finale?

Con un pH = 7,8 il pK di riferimento (quello più prossimo al pH del tampone) è quello della seconda dissociazione dell'acido

$$H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-} (pK_2 = 7,21)$$

Dall'equazione di Henderson-Hasselbach esplicitiamo il rapporto delle concentrazioni delle specie chimiche attive nel tampone

$$\frac{Ca}{Cs} = \frac{\left[H_2 P O_4^{-}\right]}{\left[H P O_4^{2^{-}}\right]} = 10^{(pK_2 - pH)} = 10^{(7,21-7,8)} = 0,257$$

e dunque

$$[H_2PO_4^-] = 0,257 [HPO_4^{2-}]$$

Poiché la concentrazione totale del tampone è $C = Ca + Cs = [H_2PO_4^{-1}] + [HPO_4^{2-}] = 0,05 M$, sostituendo opportunamente otterremo

$$[H_2PO_4^{-1}] + [HPO_4^{2-}] = 0.257 [HPO_4^{2-}] + [HPO_4^{2-}] = 1.257 [HPO_4^{2-}] = 0.05$$

$$[HPO_4^{2-}] = 0.05 / 1.257 = 0.03978 M$$

$$e$$

$$[H_2PO_4^{-1}] = 0.257 [HPO_4^{2-}] = 0.257 \times 0.0398 = 0.01022 M$$

Se ora aggiungiamo 50 mL di HCl 0,01 M alla soluzione tampone, si producono due conseguenze

- a) la soluzione viene diluita
- b) vengono introdotti degli ioni H⁺ (generati da HCl) che convertono parte di HPO₄²⁻ in H₂PO₄⁻.

Calcoliamo le nuove concentrazioni del tampone e dell'HCl dopo la diluizione. Ricordiamo che dopo una diluizione il numero di moli di un soluto rimane ovviamente inalterato e quindi

$$n_{iniz} = n_{fin}$$

ed esprimendo il numero di moli come prodotto della molarità per il volume della soluzione (n = MV), potremmo anche scrivere

$$M_{iniz} V_{iniz} = M_{fin} V_{fin}$$

E dunque la concentrazione finale si ottiene come

$$M_{fin} = \frac{M_{iniz} \cdot V_{iniz}}{V_{fin}}$$

pochè il volume finale è 100 + 50 = 150 mL = 0,15 L, si avrà

per H₂PO₄
$$M_{fin} = \frac{M_{iniz} \cdot V_{iniz}}{V_{fin}} = \frac{0.01022 \cdot 0.1}{0.15} = 0.00681 M$$

per
$${\rm HPO_4^{2^-}}$$
 $M_{\it fin} = \frac{M_{\it iniz} \cdot V_{\it iniz}}{V_{\it fin}} = \frac{0,03978 \cdot 0,1}{0,15} = 0,02652 \; M$

per HCI

$$M_{fin} = \frac{M_{iniz} \cdot V_{iniz}}{V_{fin}} = \frac{0.01 \cdot 0.05}{0.15} = 0.00333 M$$

Calcoliamo il nuovo pH

$$pH = 7,21 - \log \frac{0,00681 + 0,00333}{0,02652 - 0,00333} = 7,57$$

Lo stesso risultato si poteva ottenere facendo riferimento al numero di moli che reagiscono. In 100 mL di soluzione tampone sono presenti

- a) $0.01022 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} = 0.001022 \text{ mol di } H_2PO_4$
- b) $0.03978 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} = 0.003978 \text{ mol di HPO}_4^{2-1}$

in 50 mL di HCl 0,01 M sono presenti $0,01 \text{ mol/L} \times 0,05 \text{ L} = 0,0005 \text{ mol di HCl}$

$$pH = 7,21 - \log \frac{0,001022 + 0,0005}{0,003978 - 0,0005} = 7,57$$

Le concentrazioni delle specie attive nel tampone sono ora

$$\left[H_2PO_4^{-}\right] = \frac{0,001022 + 0,0005}{0.15L} = 0,01015 M$$

$$\left[HPO_4^{2-}\right] = \frac{0,003978 - 0,0005}{0.15L} = 0,02319 M$$

17) A 37°C (temperatura corporea) la concentrazione ematica di HCO_3^- è 26 mM, la costante di Henry per la CO_2 vale 2,5 10^{-2} M atm⁻¹ e per l'acido carbonico pK₁ = 6,1. Calcolare il pH del sangue sapendo che la pressione parziale normale della CO_2 negli alveoli polmonari è di 40 mm Hg. Calcolare inoltre il pH del sangue nel caso in cui la pressione parziale della CO_2 salga a 80 mm Hg

Applichiamo la legge di Henry per calcolare la concentrazione di CO_2 nel sangue quando la sua pressione parziale è pari a 40 mm Hg (= 40/760 atm)

$$[CO_2] = K_H \cdot p_{CO_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{40}{760} = 1,3 \cdot 10^{-3} M = 1,3 \text{ mM}$$

La costante di prima dissociazione dell'acido carbonico ($K_1 = 10^{-pK1}$) è in realtà una costante apparente poiché tiene conto di due equilibri

1) l'equilibrio di idratazione della CO_2 , che a 37°C presenta una $K_{id} = 3 \cdot 10^{-3}$ (p $K_{id} = 2,52$)

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$$

2) l'equilibrio reale di prima dissociazione dell'acido carbonico, che a 37°C presenta una $K'_1 = 2,63 \cdot 10^{-4}$ (p $K'_1 = 3,58$).

In altre parole l'acido carbonico è più forte di quanto appare in quanto solo una minima frazione della CO_2 che si scoglie in acqua si trasforma in acido carbonico. Quest'ultimo risulta dunque più dissociato di quanto non dica la costante apparente che descrive l'equilibrio complessivo di dissociazione rispetto alla CO_2 disciolta

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H^+ + HCO_3$$

$$pk_1 = pK_{id} + pK'_1 = 2,52 + 3,58 = 6,1$$

Possiamo allora calcolare il pH ematico applicando l'equazione di Henderson-Hasselbach al tampone CO₂/HCO₃

$$pH = pK_1 - \log \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]} = 6.1 - \log \frac{1,3}{26} = 7,4$$

Se la pressione parziale della CO_2 passa da 40 a 80 mm Hg, per la legge di Henry anche la sua concentrazione ematica deve aumentare della stessa quantità (raddoppia)

$$[CO_2] = K_H \cdot p_{CO_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{80}{760} = 2,6 \cdot 10^{-3} M = 2,6 \text{ mM}$$

ed il pH del sangue si abbassa a

$$pH = pK_1 - \log \frac{[CO_2]}{[HCO_3]} = 6.1 - \log \frac{2.6}{26} = 7.1$$

Problemi da risolvere

- 29. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 100 mL di HCN 1 10⁻² M con 100 mL di KCN 5 10⁻² M, sapendo che la Ka dell'acido cianidrico vale 4,9 10⁻¹⁰.
- 30. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 100 mL di NH₄OH $4\dot{\,}^{1}10^{-3}$ M con 100 mL di NH₄Cl $1\dot{\,}^{1}10^{-3}$ M, sapendo che la Kb dell'ammoniaca vale $1.8\dot{\,}^{1}10^{-5}$.
- 31. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 150 mL di HClO 1 10⁻² M con 450 mL di KClO 1,25 10⁻² M sapendo che la Ka dell'acido ipocloroso vale 3 10⁻⁸.
- 32. Dopo aver miscelato 150 mL di HClO 1 10 M con 150 mL di KClO 1,25 10 M, si aggiunge acqua fino ad un litro. Sapendo che la Ka dell'acido ipocloroso vale 3 10 M, 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 $CH_3COOH\ 1,5\ 10^{-2}\ M\ (Ka=1,8\ 10^{-5})$ con 250 mL di acetato di sodio $CH_3COONa\ 1,2\ 10^{-2}\ M$.
- 34. Calcolare il pH di una soluzione di 350 mL di NH₄OH (Kb = $1.8 \cdot 10^{-5}$) 0,1 M alla quale siano stati aggiunti 7,5 g di NH₄Cl.
- 35. Una soluzione $1\dot{1}0^{-2}$ M di acido cloroacetico CH₂ClCOOH (Ka = 1,4 $\dot{1}0^{-3}$) è anche $2\dot{1}0^{-3}$ M in cloroacetato di sodio CH₂ClCOONa. Calcolare il pH.
- 36. Calcolare il pH di una soluzione 1 10⁻² M di HCl. Calcolare inoltre il pH della stessa soluzione quando vengano aggiunte 2 10⁻² moli di CH₃COONa per litro di soluzione, sapendo che la Ka dell'acido acetico è pari a 1,8 10⁻⁵.
- 37. Calcolare il pH di una soluzione 0,2 M in acido dicloroacetico ($Ka = 5.5 \cdot 10^{-2}$) e 0,1 M in dicloroacetato di sodio.
- 38. Che quantità di dicloroacetato di sodio si deve aggiungere ad un litro di acido dicloroacetico ($Ka = 5.5 \cdot 10^{-2}$) 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 $1\dot{\,}10^{-2}\,\mathrm{M}$ di H_3BO_3 ($Ka = 5.8\dot{\,}10^{-10}$) per ottenere una soluzione tamponata a pH 10

Risposte

$\overline{29. pH} = 10$	30. $pH = 9.86$	31. $pH = 8,10$	
32. $pH = 7,62$	$\Delta pH = -0,553$	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 10 ⁻³ moli	

18.4 Equilibri di solubilità

Problemi risolti

A) Quanti mL di una soluzione 5[°]10^{°2} M di acido solforico è necessario aggiungere a 250 mL di una soluzione 3,2[°]10^{°3} M di CaCl₂ affinchè inizi a precipitare CaSO₄ (Kps =3,5[°]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

$$\left[Ca^{2+}\right] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V}{V_{tot}} = \frac{3.2 \cdot 10^{-3} \cdot 0.25}{0.25 + X} \qquad \left[SO_4^{2-}\right] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V}{V_{tot}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot X}{0.25 + X}$$

poichè il solfato di calcio precipita quando il prodotto delle concentrazioni dei suoi due ioni eguaglia la Kps, possiamo scrivere

$$Kps = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = \frac{3.2 \cdot 10^{-3} \cdot 0.25}{0.25 + X} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot X}{0.25 + X} = 3.5 \cdot 10^{-5}$$

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

B) Calcolare la solubilità in mol/L dell'idrossido ferrico (Kps = $1,1\cdot10^{-36}$) in una soluzione tamponata a 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 $Kw/[H^+] = 10^{-11}$ mol/L. Infine, poichè deve essere

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

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

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

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

C) Una soluzione è 0.1 M in MgCl₂. Calcolare a che pH inizia a precipitare Mg(OH)₂ sapendo che il suo prodotto di solubilità è pari a $1.2 \cdot 10^{-11}$.

ponendo $[OH^-] = X$ e sapendo che $[Mg2^+] = 0.1$

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 pH = 9,04

D) A 50 mL (V_1) di una soluzione 1,8 $\dot{1}0^{-2}$ M di Ag_2SO_4 vengono aggiunti 50 mL (V_2) di una soluzione 2,5 $\dot{1}0^{-2}$ 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 Kps di $AgCl~(1,56\dot{1}0^{-10})$ e di $BaSO_4~(1,08\dot{1}0^{-10})$, calcolare le concentrazioni residue dei diversi ioni nella soluzione dopo la precipitazione e qunati 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

$$Ag_2SO_4 \rightarrow 2Ag^+ + SO_4^{2-}$$

tenendo conto che per ogni mole di solfato d'argento che si dissocia si liberano due ioni Ag⁺ e uno ione SO₄²⁻, si avrà

$$[Ag^{+}] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V_{1}}{V_{tot}} = \frac{2 \cdot (1.8 \cdot 10^{-2}) \cdot 0.05}{0.1} = 1.8 \cdot 10^{-2} \, mol \, / \, l$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{M \cdot V_1}{V_{tot}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,05}{0,1} = 9 \cdot 10^{-3} \, mol/l$$

Eseguendo gli stessi calcoli per il cloruro di bario otterremo

$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^{-}$$

$$\left[Ba^{2+}\right] = \frac{n}{V_{\text{tot}}} = \frac{M \cdot V_2}{V_{\text{tot}}} = \frac{2.5 \cdot 10^{-2} \cdot 0.05}{0.1} = 1.25 \cdot 10^{-2} \, \text{mol/l}$$

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

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

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

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 $2.5 \cdot 10^{-2} - 1.8 \cdot 10^{-2} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L di ioni Cl}^{-1} \text{ e Kps/[Cl}^{-1}] = 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L di ioni Ag}^{+1}$.

Le 1,8 10-2 mol/L di AgCl che precipitano corrispondono a

$$M \cdot Pm_{AgCl} = (1.8 \cdot 10^{-2}) \cdot 143.3 = 2.58g / l$$

ed in 0,1 litri precipiteranno $2,58^{\circ}0,1=0,258$ g di AgCl.

Chiamiamo infine Y le moli di BaSO₄ che si riassociano, precipitando. Potremo allora scrivere

$$Kps_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10} = (1,25 \cdot 10^{-2} - Y)(9 \cdot 10^{-3} - Y)$$

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 BaSO₄ che precipita è pari alla concentrazione iniziale dell'anione SO₄²⁻ il quale, essendo in quantità minore rispetto allo ione Ba²⁺, agisce da agente limitante per il processo di precipitazione.

In soluzione rimarranno $1,25\dot{1}0^{-2} - 9*10^{-3} = 3,5\dot{1}0^{-3} \text{ mol/L di ioni Ba}^{2+} \text{ e Kps/[Ba}^{2+}] = 3,09\dot{1}0^{-8} \text{ mol/L di ioni SO}_4^{2-}$.

Le 9[·]10⁻³ mol/L di BaSO₄ che precipitano corrispondono a

$$M \cdot Pm_{BaSO_4} = (9 \cdot 10^{-3}) \cdot 233,3 = 2,1g/l$$

ed in 0,1 litri precipiteranno 2,1 0,1 = 0,21 g di BaSO₄.

E) Calcolare la concentrazione degli ioni in una soluzione satura in $CaCO_3$ ($Kps = 1,7\dot{1}0^{-8}$) e in $BaCO_3$ ($Kps = 7*10^{-9}$).

Se poniamo

$$[Ca^{2+}] = X$$
 $[Ba^{2+}] = Y$ e quindi $[CO_3^{2-}] = X + Y$

potremo allora scrivere

$$\begin{cases} 1,7 \cdot 10^{-8} = \left[Ca^{2+} \right] \cdot \left[CO_3^{2-} \right] = X \cdot (X+Y) \\ 7,0 \cdot 10^{-9} = \left[Ba^{2+} \right] \cdot \left[CO_3^{2-} \right] = Y \cdot (X+Y) \end{cases}$$

risolvendo il sistema si ottiene

$$X = [Ca^{2+}] = 1.097 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

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

$$X + Y = [CO_3^{2-}] = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Problemi da risolvere

- 1. Calcolare la concentrazione di anioni SO_4^{2-} che è necessario superare affinchè inizi a precipitare solfato di calcio (Kps = $2.5 \cdot 10^{-5}$) da una soluzione $3.2 \cdot 10^{-3}$ M in CaCl₂.
- 2. Un litro di soluzione è $1*10^{-3}$ M in ioni Mg^{2+} . Calcolare quanti mL di NaOH $1\dot{\,}10^{-3}$ M è necessario aggiungere affinchè inizi a precipitare $Mg(OH)_2$ ($Kps = 1,8\dot{\,}10^{-11}$).
- 3. Calcolare il prodotto di solubilità del solfato piomboso sapendo che in in 200 mL di soluzione si sciolgono 8 10⁻³ g di PbSO₄.
- 4. Calcolare la solubilità di Ag₂CrO₄ espressa in mol/L e in g/L, sapendo che la sua Kps è pari a 1,5 10⁻¹².
- 5. Una soluzione è 1¹10⁻³ M in HCl, 4¹10⁻⁴ M in ioni Cu²⁺ e 1,5¹10⁻⁵ M in ioni Pb²⁺. Calcolare che specie chimica precipita e in che quantità sapendo che i prodotti di solubilità di CuCl è di PbCl₂ valgono rispettivamente 3,2¹10⁻⁷ e 1,6¹0⁻⁵.
- 6. Calcolare la massima concentrazione di ioni Zn^{2+} in una soluzione $1\dot{\,}10^{-3}$ M di NH₃ senza che si verifichi precipitazione, sapendo che il prodotto di solubilità di $Zn(OH)_2$ è pari $4.5\dot{\,}10^{-17}$ e la Kb dell'ammoniaca è pari a $1.8\dot{\,}10^{-5}$.
- 7. Calcolare la Kps del fluoruro di calcio sapendo che le sue soluzioni sature contengono 1,7 10⁻² g/L di sale.
- 8. Calcolare quanti grammi di AgCl (Kps = $1.6 \cdot 10^{-10}$) precipitano quando si mescolano 25 mL di una soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M di AgNO₃ con 500 mL di una soluzione $1 \cdot 10^{-3}$ M di HCl. Calcolare inoltre la solubilità in mol/L del cloruro di argento rimasto in soluzione.
- 9. Calcolare la solubilità in mol/L e in g/L dello iodato piomboso sapendo che la sua $Kps = 2.6 \cdot 10^{-13}$.

Risposte

- 1. $7.8^{\cdot}10^{-3}$
- 2. 170 mL
- 3. 1.74 10-8
- 4. 7,2[·]10⁻⁵ mol/L 2,39[·]10⁻² g/L
- 5. precipitano 8[·]10⁻⁵ mol/L di CuCl
- 6. 2.87¹0⁻⁹
- 7. 4 10 -11
- 8. precipitano 3,57 10⁻³ g di AgCl rimangono in soluzione 1,77 10⁻⁷ mol/L
- 9. 4 10⁻⁵ mol/L 2,24 g/L

19 Elettrochimica

- 1. Calcolare quanti grammi di cadmio si depositano al catodo per via elettrolitica, se nella cella contenente CdCl₂ fuso passano 6 A per 15 minuti.
- 2. Calcolare la carica elettrica necessaria affinchè al catodo di una cella elettrolitica contenente una soluzione di CuCl₂ 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 ZnCl₂ 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 CuCl₂, 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 AuCl₃.
- 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.

Risposte

- 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