

★

A  $25^{\circ}\text{C}$ , una soluzione  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  di nitrito di potassio  $\text{KNO}_2$  ha un pH pari a 8.

- Calcolare a  $25^{\circ}\text{C}$  il pH di una soluzione  $0,100 \text{ M}$  dell'acido nitroso  $\text{HNO}_2$
- calcolare a  $25^{\circ}\text{C}$  il pH di una soluzione ottenuta mescolando  $500 \text{ mL}$  di una soluzione  $0,1 \text{ M}$  di  $\text{HNO}_2$  con  $500 \text{ mL}$  di una soluzione  $0,1 \text{ M}$  di  $\text{NaOH}$ .

In soluzione  $\text{KNO}_2$  dà luogo all'equilibrio



per il quale vale

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_b \cdot C_b} \Rightarrow k_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b}$$

$C_b$  è nota:  $5,00 \cdot 10^{-2}$

Per  $[\text{OH}^-]$  so che  $\text{pH} = 8 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-6}$

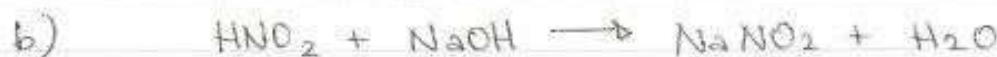
quindi

$$k_b = \frac{(10^{-6})^2}{5,00 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-11} \quad \text{e (optimo)}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a \cdot C_a} = \sqrt{\frac{k_w}{k_b} \cdot C_a} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-11}} \cdot 0,100} = 7,07 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,15$$



$$\begin{array}{l} \text{inizio} \\ m_{\text{HNO}_2} = 0,500 \cdot 0,1 = 0,05 \end{array}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,500 \cdot 0,1 = 0,05$$

$$m_{\text{NaNO}_2} = //$$

fine

$$m_{\text{HNO}_2} = /$$

$$m_{\text{NaOH}} = /$$

$$m_{\text{NaNO}_2} = 0,05$$

L'unico specie in soluzione è  $\text{NaNO}_2$  che si dissocia in  $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_2^-$  ← base debole che si comporta secondo la sua natura:



per il quale

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_b \cdot C_b} = \sqrt{2 \cdot 10^{-11} \cdot C_b}$$

$$C_b = \frac{0,05}{(0,500 + 0,500)} = 0,05 \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,05} = 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 6$$

$$\text{pH} = 8$$

Si mescolano 400 ml di HCN ( $K_a = 4,2 \cdot 10^{-10}$ ) 0,1 M con 200 ml di KOH 0,2 M. Calcolare il pH della soluzione risultante.

La reazione che avviene mescolando un acido debole (HCN) e una base forte (KOH) produce un sale e acqua:



non è una reazione di equilibrio!

La reazione di formazione procede fino a completo consumo del componente in difetto. Stabiliamo qual è calcolando le moli di HCN e NaOH che stiamo mettendo a reagire:

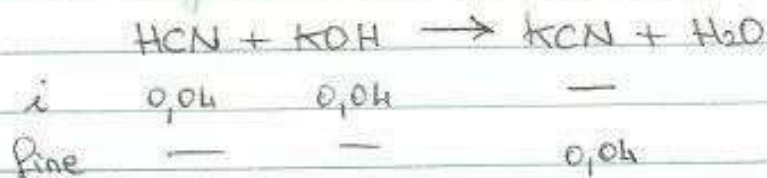
p!!!

$$n_{\text{HCN}} = C_a \cdot V_a = 0,1 \cdot 0,400 = 0,04 \text{ mol}$$

$$n_{\text{KOH}} = C_b \cdot V_b = 0,2 \cdot 0,200 = 0,04 \text{ mol}$$

I reagenti sono in rapporto perfettamente stechiometrico quindi nella reazione verranno entrambi consumati completamente e alla fine avremo solo KCN. Quanto? In base ai rapporti stechiometrici della reazione 0,04 mol.

A costo di esagerare... Quello che succede è:



Il sale che abbiamo ottenuto, a causa del fatto che deriva dalla reazione fra una base forte e un acido debole, si idrolizza in acqua dandoci luogo a un pH basico secondo la reazione





Si mescolano 100 ml di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2 M con 100 ml di  $\text{NaOH}$  0,2 M. Calcolare il pH e il % idrolisi della soluzione ottenuta, nota  $K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Dalla reazione fra un acido debole e una base forte si formano un sale e acqua:



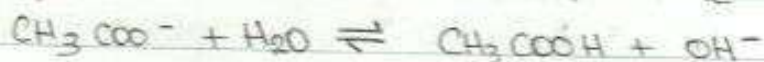
(avrei potuto scriverla anche come  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ , tanto il  $\text{Na}$ , ai fini della determinazione del pH è "decorativo" nel senso che il sale in acqua si idrolizza a dare  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

Quanto sale si forma? Dipende dalle quantità di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{NaOH}$  che mettiamo a reagire.

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = V_A \cdot C_A = 0,100 \cdot 0,2 = 0,02 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = V_B \cdot C_B = 0,100 \cdot 0,2 = 0,02 \text{ mol}$$

Il rapporto fra i reagenti è stechiometrico  $\Rightarrow$  si consumano completamente e producono 0,02 mol di  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Questo si idrolizza e produce un pH basico secondo la reazione



Qui va il solito discorso: se  $K_a \approx 10^{-5}$  allora  $K_b$  sarà dell'ordine di  $10^{-10} - 10^{-11}$  quindi posso sicuramente applicare la formula

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_s} \quad \text{dove } C_s = \frac{0,02}{(0,100 + 0,100)} = 0,1 \text{ M}$$

$V_{\text{tot}}$

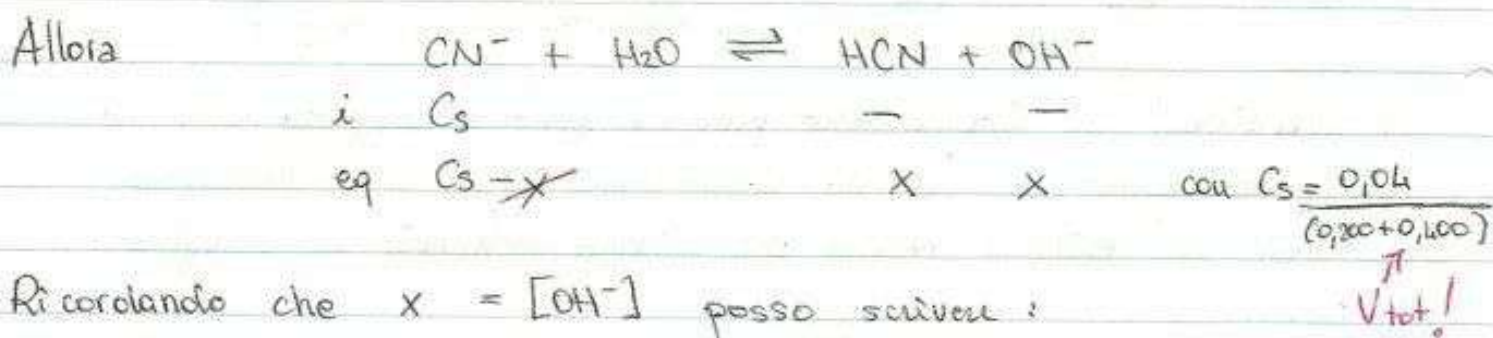
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,1} = 7,4 \cdot 10^{-6} \rightarrow \text{pOH} = 5,13 \rightarrow \text{pH} = 8,87$$

$$\% \text{ idrolisi} = \frac{\text{moli idrolizzate}}{\text{moli residue}} \cdot 100 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{re}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot 100 = \frac{7,4 \cdot 10^{-6}}{0,1} \cdot 100 = 7,4 \cdot 10^{-3} \%$$

trascurando  $7,4 \cdot 10^{-6}$  rispetto

Noto il valore della  $K_a$  dell'HCN possiamo ricavare quello di  $K_b$  per l'equilibrio che ci interessa:  $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}}$

$\Rightarrow K_b = 1,3 \cdot 10^{-5}$  di nuovo possiamo trascurare la quantità di  $CN^-$  che si dissocia rispetto a quella iniziale  
 $\Rightarrow C_s - x \approx C_s$ .  $\Delta$  Anche senza calcolare il valore esatto di  $K_b$  potevamo intuire che le cose stessero così: a spanne  $10^{-14} / 10^{-10} = 10^{-4} < 10^{-3} \Rightarrow$  trascurabile



$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-2}} \cdot 0,064} = 9,6 \cdot 10^{-4}$$

adesso sapete da dove viene!

quindi  $pOH = 3,02$  e  $pH = 10,98$



Una soluzione viene ottenuta mescolando 35 ml di acido nitroso  $\text{HNO}_2$  ( $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$ ) 0,05 M con 50 ml di  $\text{KOH}$  0,035 M. Determinare il pH della soluzione.

Dalla reazione fra l'acido debole  $\text{HNO}_2$  e la base forte  $\text{KOH}$  si forma il sale  $\text{KNO}_2$  che in soluzione si ionizza dando un pH basico. Quanto sale?

La reazione coinvolge:

$$M_{\text{HNO}_2} = C_A \cdot V_A = 0,05 \cdot 0,035 = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

e

$$M_{\text{KOH}} = C_B \cdot V_B = 0,035 \cdot 0,05 = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Considerando che la reazione di formazione del sale è

$\text{HNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  vedo che i reagenti sono in rapporto stechiometrico  $\Rightarrow$  si consumano completamente e alla fine della reazione ho solo  $1,75 \cdot 10^{-3}$  moli di  $\text{KNO}_2$ . Questo in acqua dà luogo alla reazione



per la quale, dato il valore della  $K_b$  ( $< 10^{-3}$ ) si può applicare la formula:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_s} \quad \text{con} \quad C_s = \frac{1,75 \cdot 10^{-3}}{(0,035 + 0,050)} = 0,021 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-4}} \cdot 0,021} = 6,8 \cdot 10^{-7}$$

da cui  $\text{pOH} = 6,16$  e  $\text{pH} = 7,83$

A 75 g di una soluzione acquosa 8,0 M di acido perclorico vengono aggiunti 75 mL di una soluzione acquosa di iodossido di sodio (20,4% peso,  $d = 1,163 \text{ g/mL}$ ). Alla soluzione risultante viene aggiunta acqua fino al volume di 1,0 L. Calcolare la pressione osmotica della soluzione finale a  $24^\circ\text{C}$ .

\*  $\text{HClO}_4$  e  $\text{NaOH}$  reagiscono secondo la reazione



$$M_{H_2O_4} = ?$$

Sol 8 cm di  $\text{HClO}_4$

$\Rightarrow 8 \text{ mol da HClO}_4 \text{ in } 1 \text{ kg}_3 \text{ da H}_2\text{O}$

$\Rightarrow$  B.  $100,5 = 80h$  g of  $\text{HCOOH}$  in  $(1000 + 80h)$  g soluzione

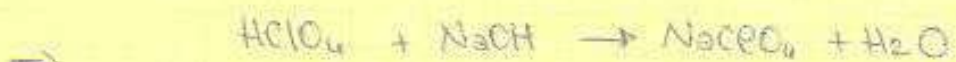
$$8 : 180_L = x : 75$$

$$X = 0.333 \text{ mol of HCOOH}$$

$m \text{ NaOH}$

$$\frac{20,4}{100} \cdot 1,143 = 0,2366 = \frac{236,6}{100} \text{ g/c} = 2,366 \text{ mol/c}$$

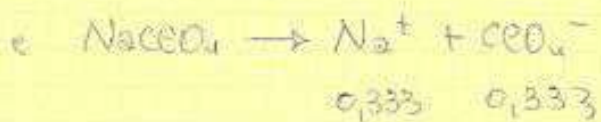
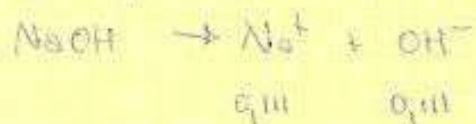
$$\text{In } 75 \text{ mL} = 0,075 \cdot 3,1 = 0,2325 \text{ mol di NaOH}$$



2 0.253 0.666 —

$$\text{five} = 0,111 \quad 0,333$$

Le specie in soluzione sono:



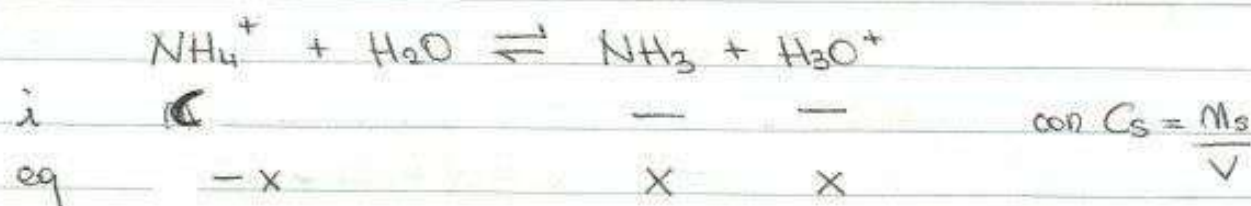
$$\Rightarrow C_{\text{tot}} = \frac{(0,111 \cdot 2) + (0,333 \cdot 2)}{4} = 0,2215 \text{ M}$$

$$\Rightarrow \pi = C R T = 0,2215 \cdot 0,0821 \cdot 300 = 5,46 \text{ atm}$$



Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo 2,14 g di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{PM} = 53,5 \text{ g/mol}$ ) in 800 ml di acqua sapendo che  $\text{p}K_b = 4,76$

$\text{NH}_4\text{Cl}$  è un sale che deriva dalla reazione di un acido forte ( $\text{HCl}$ ) e una base debole ( $\text{NH}_3$ ) quindi in acqua si idrolizza e produce un pH acido secondo la reazione



Se  $\text{p}K_b = 4,76 \rightarrow K_b = 10^{-\text{p}K_b} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ . Per conoscere il valore di  $K_a$  (che è la costante dell'equilibrio che ci interessa) basta fare

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$$

anche in questo caso siamo autorizzati a trascurare la quantità di  $\text{NH}_4^+$  che si dissocia rispetto alla quantità iniziale

$$\Rightarrow C_s - x \cong C_s$$

$$C_s = \frac{M_s}{V} = \frac{(2,14 / 53,5)}{0,800} = 0,056 \text{ M}$$

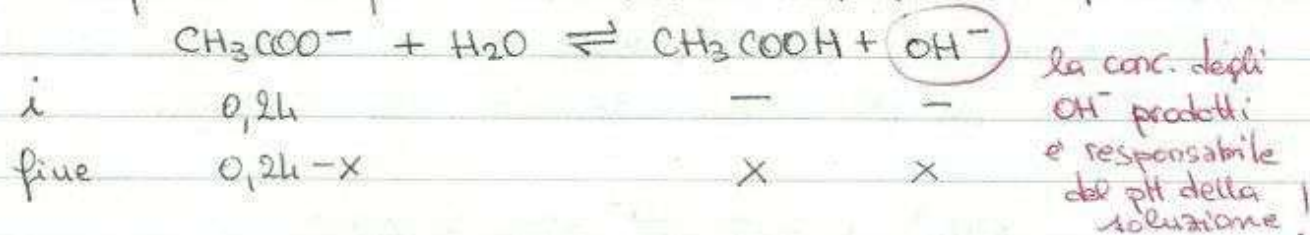
Dall'equilibrio vedo che

$$K_a = \frac{x^2}{C_s - x} \cong \frac{x^2}{C_s} \Rightarrow x = \sqrt{K_a \cdot C_s} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_s}$$

$$\text{Allora } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,056} = 5,7 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = 5,24$$

Calcolare il pH di una soluzione 0,24 M di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )

$\text{CH}_3\text{COONa}$  è un sale che si ottiene dalla reazione fra un acido debole ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e una base forte ( $\text{NaOH}$ ). In soluzione si idrolizza e produce un pH basico secondo la reazione:



Per questo equilibrio:

$$K_b = \frac{x^2}{0,24 - x} \rightarrow x = \sqrt{0,24 \cdot K_b}$$


trascuro la quantità che si è dissociata per il basso valore della costante di questo equilibrio \*

ma  $x = [\text{OH}^-]$  (all'equilibrio!) e  $K_b = \frac{K_w}{K_a}$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{0,24 \cdot \frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{0,24 \cdot \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

↑ può essere indicata come  $C_s$  dato che effettivamente corrisponde alla quantità di sale che abbiamo messo all'inizio

A  $[\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-5}$  corrisponde  $\text{pOH} = 4,94$  quindi  $\text{pH} = 9,06$

\* In questo caso  $K_b = 5,5 \cdot 10^{-10}$ . Significa che l'equilibrio è molto spostato verso i reagenti ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) quindi la quantità che se ne consuma è trascurabile.  Trascurare la quantità dissociata è lecito quando  $K_a$  (o  $K_b$ )  $< 10^{-3}$ .