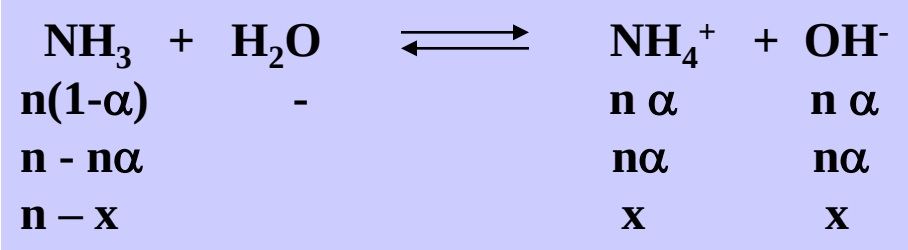


D7-1 La costante di dissociazione ionica dell'ammoniaca in acqua è uguale a $1.8 \cdot 10^{-5}$. Determinare (a) il grado di dissociazione e (b) la concentrazione in ioni OH^- d'una soluzione di NH_3 0.08 M.



Gli OH^- sono solo quelli provenienti dalla base, perché quelli dell'acqua sono molto pochi.

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\frac{n\alpha}{V} \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \left(\frac{n}{V}\right) \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$\frac{\text{Concentrazione}}{K_b} = \frac{0.08}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 4.4 \cdot 10^3$$

Come questo rapporto è maggiore di 10^3 si può fare l'approssimazione $C-\alpha \cong C$

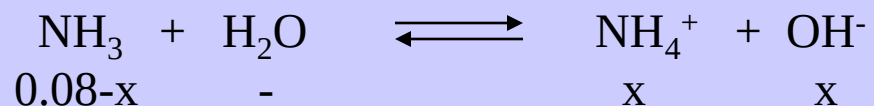
$$K = C \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}; \text{ se } \alpha \text{ è piccolo}$$

$$1-\alpha \cong 1 \quad \text{e} \quad K = C \frac{\alpha^2}{1} \quad \text{e} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Il grado di dissociazione α dipende dalla concentrazione C della soluzione.

Se la concentrazione iniziale è 1 il grado di dissociazione α è:

$$\alpha = \sqrt{K} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5}} = 4.2 \cdot 10^{-3}$$



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x \cdot x}{0.08 - x}$$

Si può fare l'approssimazione $0.08 - x \cong 0.08$ e

$$K = \frac{x^2}{0.08} = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad ; \quad x = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

D7-2 Calcolare il pH ed il pOH delle seguenti soluzioni, supponendo la dissociazione completa :

(a) Acido 0.00345 M

(b) Base 0.00886 M

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0.00345) = 2.46 ; \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2.46 = 11.54$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0.00866) = 2.05$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.05 = 11.95$$

D7-3 La concentrazione di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ di una soluzione di HNO_3 è di $1.0 \cdot 10^{-3}$ moli/l e la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ di una soluzione di NaOH è di $1.0 \cdot 10^{-12}$ moli/l. Trovare la molarità ed il pH di ognuna delle due soluzioni.

Soluzione HNO_3

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.0 \cdot 10^{-3}} = 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 3; \quad \text{pOH} = 11$$

Soluzione NaOH

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-12} \text{ moli/l}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

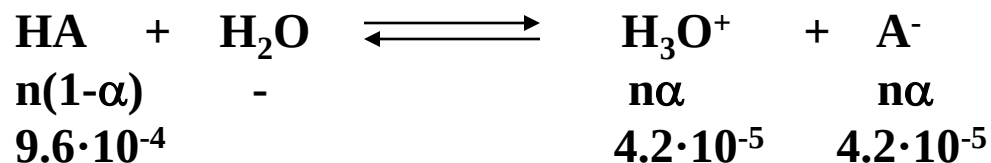
$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.0 \cdot 10^{-12}} = 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = 2; \quad \text{pH} = 12$$

D7-4 Calcolare le concentrazioni di $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ d'una soluzione di acido monoprotico 0.0010M, che è dissociato al 4.2%. Qual è il pH di questa soluzione? Quali sono i valori di K_a e di pK_a di questo acido.

$$n = 0.0010$$

$$\alpha = 0.042$$



Gli H_3O^+ sono solo quelli provenienti dall'acido, perché quelli dell'acqua sono molto pochi.

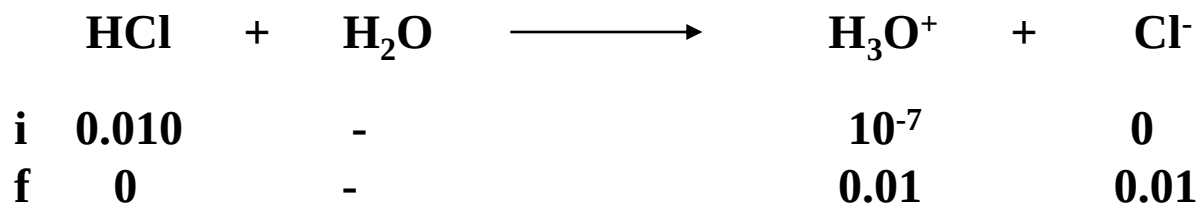
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(4.2 \cdot 10^{-5}) = 4.38$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(4.2 \cdot 10^{-5})^2}{9.6 \cdot 10^{-4}} = 1.84 \cdot 10^{-6}$$

$$pK_a = -\log(1.84 \cdot 10^{-6}) = 5.74$$

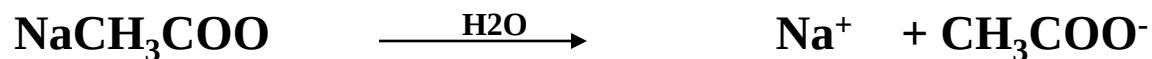
D7-5 Qual è il pH di una soluzione contenente 0.010 moli di HCl per litro?

Calcolare la variazione del pH quando vengono aggiunte 0.020 moli di NaCH₃COO ad un litro di questa soluzione. La K_a del CH₃COOH è 1.8·10⁻⁵.



$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0.01) = 2$$

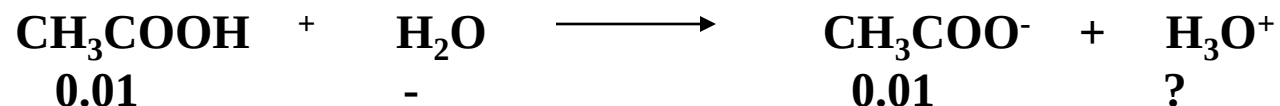
Le reazioni chimiche che avvengono quando vengono aggiunte le moli di NaCH₃COO sono



Lo ione acetato in presenza di [H₃O⁺] reagisce completamente perché questa reazione è l'inverso della dissociazione dell'acido e la costante vale ≈ 10⁺⁵ e la reazione è:



**Alla fine si ha una soluzione 0.01 M di ione acetato e 0.01 M di acido acetico.
Questa è esattamente una soluzione tampone.**



Applicando la relazione per una soluzione tampone:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} K_a = \frac{0.01}{0.01} 1.8 \cdot 10^{-5} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

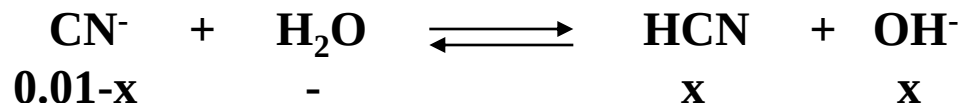
$$\text{pH} = -\log(1.8 \cdot 10^{-5}) = 4.75$$

D7-6 Calcolare la percentuale di idrolisi di una soluzione di KCN 0.010M. La K_a di HCN è uguale a $4.8 \cdot 10^{-10}$.



Una volta dissociato si verifica un processo di idrolisi.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{4.8 \cdot 10^{-10}} = 0.2 \cdot 10^{-4}$$



$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{x \cdot x}{0.01 - x}$$

$$\frac{\text{concentrazione}}{K} = \frac{0.01}{0.2 \cdot 10^{-4}} = 500$$

In questo caso il rapporto tra concentrazione e K è minore di 10^3 e non si potrebbe fare l'approssimazione. Vediamo qual è l'errore che commettiamo non rispettando questa regola.

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0.01 - x} \cong \frac{x^2}{0.01} = 0.2 \cdot 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{0.01 \cdot 0.2 \cdot 10^{-4}} = 4.47 \cdot 10^{-4}$$

referito a 100

$$\frac{4.47 \cdot 10^{-4}}{0.01} \cdot 100 = 4.47\%$$

Se si risolve il sistema senza approssimazione.

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0.01 - x} ; \quad x^2 + x \cdot K_b - 0.01 \cdot K_b = 0$$

$$x = \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot 0.01 \cdot K_b}}{2} = \frac{-0.2 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{4 \cdot 10^{-10} + 8 \cdot 10^{-7}}}{2} = 4.37 \cdot 10^{-4}$$

In questo caso la percentuale di idrolisi è 4.37%

$$\frac{\text{Valore} - \text{misura}}{\text{Valore}} \cdot 100 = \text{errore } \%$$

$$\frac{4.47 \cdot 10^{-4} - 4.37 \cdot 10^{-4}}{4.47 \cdot 10^{-4}} \cdot 100 = 2.29\%$$

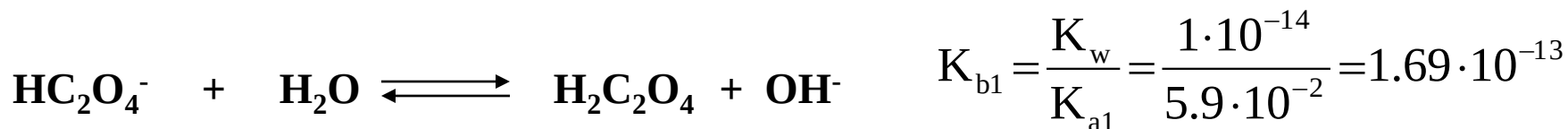
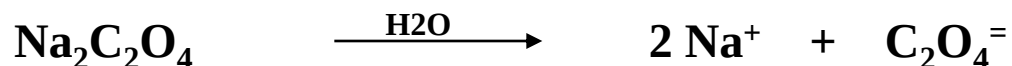
D7-7 I valori di K_1 e K_2 dell'acido ossalico, sono rispettivamente $5.9 \cdot 10^{-2}$ e $6.4 \cdot 10^{-5}$. Qual è la concentrazione di $[\text{OH}^-]$ di una soluzione di ossalato di sodio 0.005 M?

$$K_1 = 5.9 \cdot 10^{-2}$$

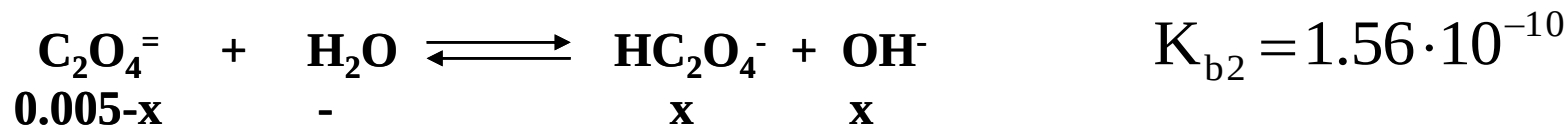
$$K_2 = 6.4 \cdot 10^{-5}$$



L'ossalato di sodio si dissocia totalmente.



La seconda costante è molto più piccola della prima e consideriamo solo la prima reazione.

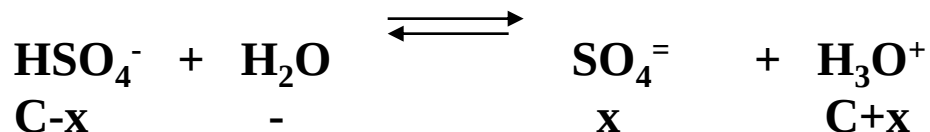
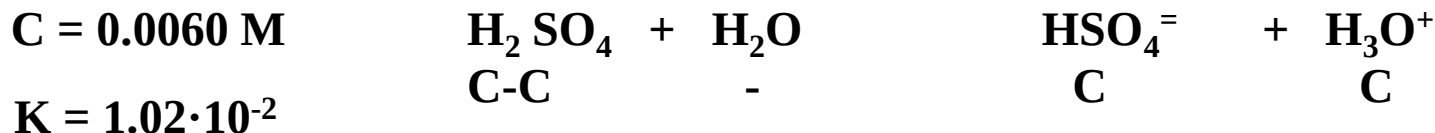


Il rapporto tra concentrazione e K_{b2} è molto maggiore di 10^3 quindi possiamo approssimare.

$$K_{b2} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{=}] } = \frac{x \cdot x}{0.005 - x} \cong \frac{x^2}{0.005}$$

$$x = \sqrt{0.005 \cdot K_{b2}} = 8.83 \cdot 10^{-7}$$

D7-9 Qual è la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ di una soluzione di acido solforico 0.0060 M? La dissociazione primaria di H_2SO_4 è totale e la K della dissociazione secondaria è uguale a $1.02 \cdot 10^{-2}$. Qual è la $[\text{SO}_4^{=}]$ dentro della stessa soluzione?



Come C è piccolo e la K è grande non si possono fare approssimazioni.

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{=}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1.02 \cdot 10^{-2}$$

$$K = \frac{x(C+x)}{C-x}; \quad x^2 + C \cdot x = C \cdot K - K \cdot x$$

$$x^2 + (C+K)x - Ck = 0; \quad x = \frac{-(C+K) \pm \sqrt{(C+K)^2 + 4 \cdot K \cdot C}}{2}$$

Sostituendo i valori otteniamo:

$$x = \frac{-(0.0060 + 1.02 \cdot 10^{-2}) \pm \sqrt{(0.0060 + 1.02 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 1.02 \cdot 10^{-2} \cdot 0.0060}}{2}$$

$$x = \frac{-0.0162 \pm \sqrt{2.62 \cdot 10^{-4} + 2.44 \cdot 10^{-4}}}{2} = \frac{-0.0162 + 0.0225}{2} = 3.15 \cdot 10^{-3}$$

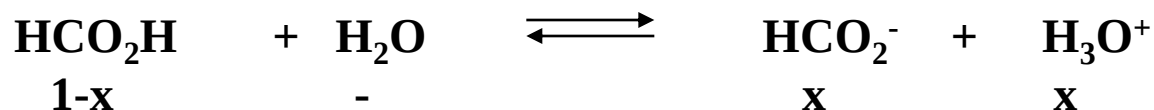
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C} + x = 0.0060 + 3.15 \cdot 10^{-3} = 9.15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{=}] = 3.15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

D7-10 L'acido formico, HCO_2H , perde un protone nella ionizzazione ed ha una costante di ionizzazione di $1,8 \cdot 10^{-4}$ a 25°C . Si calcolino le concentrazioni di HCO_2H , H_3O^+ , HCO_2^- e OH^- in:

(a) una soluzione ottenuta aggiungendo 1,00 mole di HCO_2H ad acqua sufficiente per avere 1,00 litri di soluzione;

(b) una soluzione preparata aggiungendo $1,00 \times 10^{-2}$ mole di HCO_2H ad acqua sufficiente per avere 1,00 litri di soluzione. Si indichino le approssimazioni fatte e si dimostri che esse sono giustificate. Si ottengano risposte entro il 5% dei valori esatti.



a) Approssimazione $1-x \cong 1$

$$K = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = \frac{x \cdot x}{1-x} \cong \frac{x^2}{1} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}} = 0,013$$

Errore

$$\frac{\%}{100} = \frac{0,013}{1}; \quad \% = 1,3\%$$

Se l'errore è inferiore al 5% si può fare l'approssimazione.

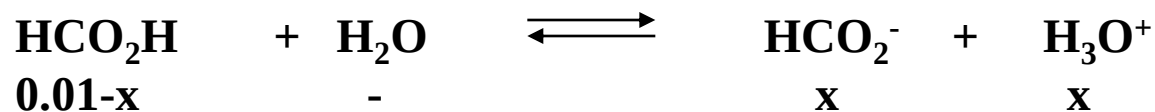
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.013 \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = 1 - 0.013 = 0.987 \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_2^-] = 0.013 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} / 0.013 = 7.7 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

b) $0.01 - x \cong 0.01$



$$K = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = \frac{x \cdot x}{0.01 - x} \cong \frac{x^2}{0.01} = 1.8 \cdot 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{0.01 \cdot 1.8 \cdot 10^{-4}} = 0.0013$$

Errore

$$\frac{\%}{100} = \frac{0.0013}{0.01}; \quad \% = 13\%$$

Come l'errore è superiore al 5% non si può fare l'approssimazione.

Soluzione esatta

$$K = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = \frac{x \cdot x}{0.01 - x} = 1.8 \cdot 10^{-4}$$

$$x^2 + K \cdot x - 0.01 \cdot K = 0$$

$$x = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4 \cdot 0.01 \cdot K}}{2}$$

$$x = 0.00126$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.00126 \text{ M} \quad [\text{HCO}_2\text{H}] = 0.01 - 0.00126 = 8.74 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_2^-] = 0.00126 \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} / 0.00126 = 7.9 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{errore} = 0.00130 - 0.00126 = 0.00004$$

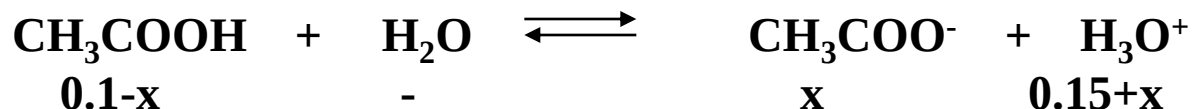
$$\% \text{ errore} = \text{errore} \cdot 100 / 0.00126 = 3.175 \%$$

D7-12 Si calcolino le concentrazioni di H_3O^+ , HOAc , e OAc^- e OH^- in una soluzione preparata da 0,150 mole di HCl , 0,100 mole di HOAc e acqua sufficiente a formare 1,00 litri di soluzione. La costante di dissociazione di HOAc è $1,85 \cdot 10^{-5}$ e HCl è completamente dissociato in soluzione acquosa.

**0,150 moli di HCl
0,100 moli di HOAc**

K di HOAc è $1,85 \cdot 10^{-5}$

**Concentrazione H_3O^+ dovuta al HCl :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.15 \text{ M}$**



Con le approssimazioni:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 0.15 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \cong 0.1 \text{ M}$$

Risolvendo il sistema.

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot 0.15}{0.1} = 1.85 \cdot 10^{-5}$$

$$x = \frac{0.1 \cdot K}{0.15} = 1.23 \cdot 10^{-5}$$

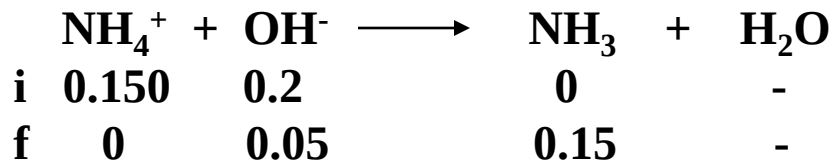
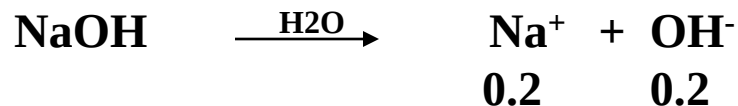
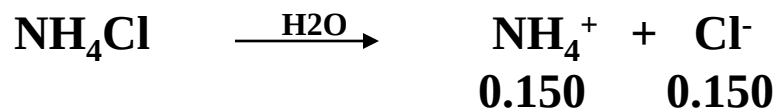
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

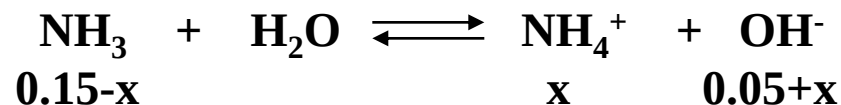
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.15 + 1.23 \cdot 10^{-5} = 0.1500123 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 - 1.23 \cdot 10^{-5} = 0.0999877 \text{ M}$$

D7-14 A un litro di soluzione contenente 0,150 M NH_4Cl si aggiungono 0,200 mole di NaOH solido. Quali sono le specie ioniche e molecolari di maggiore concentrazione ad equilibrio raggiunto? Si calcolino le concentrazioni di NH_3 , OH^- e NH_4^+ all'equilibrio, tenendo conto che la costante di dissociazione dell'ammoniaca è $1,8 \times 10^{-5}$.

Reazioni:





$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0.05+x)x}{0.15-x};$$

Come x è piccolo si può approssimare e otteniamo:

$$K = \frac{0.05 \cdot x}{0.15}; \quad x = \frac{0.15}{0.05} \cdot 1.8 \cdot 10^{-5} = 5.4 \cdot 10^{-5}$$

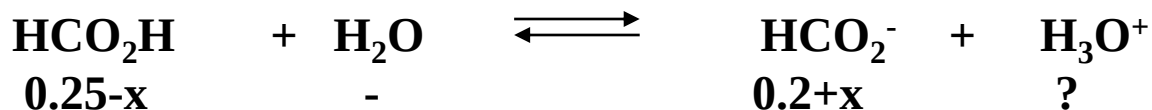
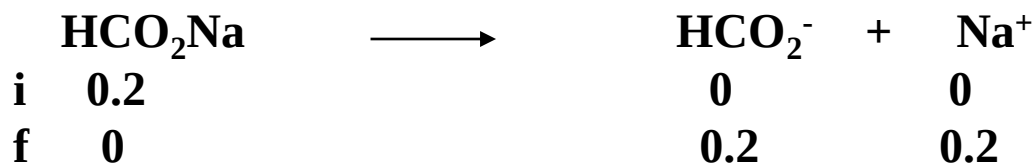
$$[\text{NH}_4^+] = 5.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.149946 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.050054 \text{ M}$$

D7-17 Si prepara una soluzione sciogliendo 0,200 moli di formiato sodico, HCO_2Na , e 0,250 moli di acido formico, HCO_2H , in circa 200(± 50) ml di acqua. Si calcolino le concentrazioni di H_3O^+ e OH^- . La costante di dissociazione dell'acido formico è $1,8 \times 10^{-4}$.

Il sale si dissocia completamente.



In questo caso abbiamo una soluzione tampone.

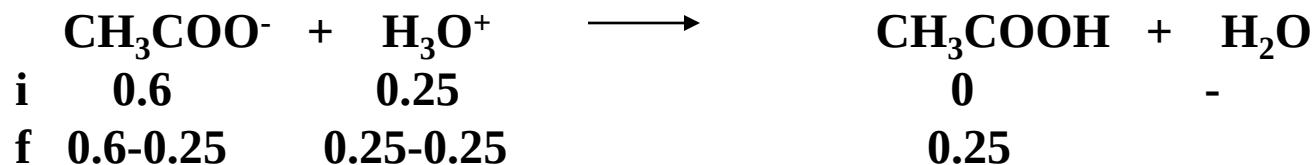
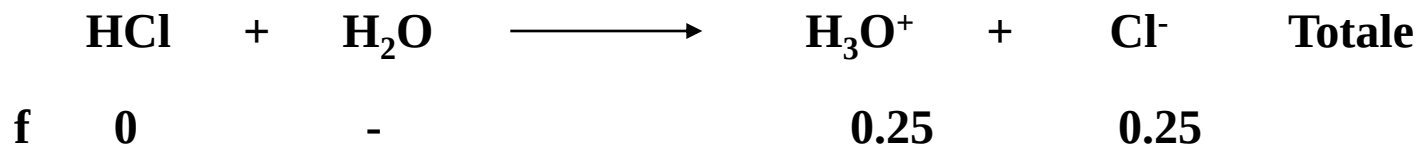
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2^-]} K = \frac{\frac{0.25}{V}}{\frac{0.2}{V}} K = \frac{0.25}{0.2} 1.8 \cdot 10^{-4} = 2.25 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 4.4 \cdot 10^{-11}$$

D7-18 In 1,00 litri di una soluzione 0,250 M di HCl si aggiungono 0,600 moli di acetato sodico solido. Si ammetta che non avvenga variazione di volume e si calcolino le concentrazioni di OAc^- , HOAc , H_3O^+ e OH^- . La $K_a = 1.85 \cdot 10^{-5}$ (Acetico)

0,250 M di HCl

0,600 M di CH_3COONa



Questa reazione è totale perché la

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{1.85 \cdot 10^{-5}} = 1.54 \cdot 10^4$$

Le concentrazioni iniziali sono:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.6 - 0.25 = 0.35 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.25 \text{ M}$$

Quindi abbiamo una soluzione tampone

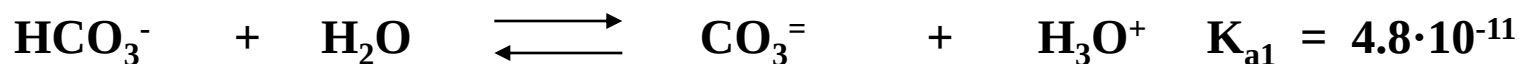
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} K_a = \frac{0.25}{0.35} 1.85 \cdot 10^{-5} = 1.32 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.35 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.25 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 7.56 \cdot 10^{-10}$$

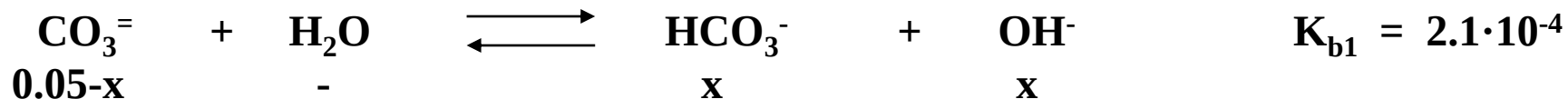
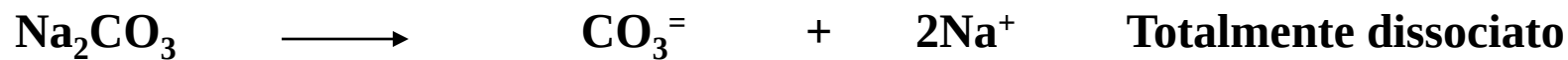
D7-21 Dalla seconda costante di ionizzazione dell'acido carbonico, si calcoli la costante di equilibrio per l'idrolisi dello ione carbonato a ione bicarbonato, HCO_3^- . Da questo valore si calcolino le concentrazioni di ione bicarbonato e idrossido in una soluzione 0,050 M di Na_2CO_3 . E' in questo caso importante l'idrolisi di HCO_3^- a H_2CO_3 ? E perchè?



$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.8 \cdot 10^{-11}} = 2.1 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.2 \cdot 10^{-7}} = 2.3 \cdot 10^{-8}$$

Solo il primo processo di idrolisi è importante, perché il secondo ha una costante piccola.



$$K_{b1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{=}] } = \frac{x \cdot x}{0.05 - x} \cong \frac{x^2}{0.05} = 2.1 \cdot 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{0.05 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4}} = 3.24 \cdot 10^{-3}$$

Errore

$$\frac{\%}{100} = \frac{3.24 \cdot 10^{-3}}{0.05}; \quad \% = 6.48\%$$

Come l'errore è superiore al 5% non si può fare l'approssimazione.

Soluzione esatta:

$$K_{b1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{x \cdot x}{0.05 - x} = 2.1 \cdot 10^{-4}$$

$$x^2 + K_{b1} \cdot x - 0.05 \cdot K_{b1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{K_{b1}^2 + 4 \cdot 0.05 \cdot K_{b1}}}{2}$$

$$x = \frac{-2.1 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(2.1 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 0.05 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4}}}{2} = 3.13 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = x = 3.13 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 3.13 \cdot 10^{-3}$$

D7-23 Una soluzione tampone di carbonato viene preparata sciogliendo 30,0 g di Na_2CO_3 in 350 ml di acqua e aggiungendo 150 ml di HCl 1,00 M. Si calcoli il pH della soluzione.

$$V_T = 150 + 350 = 500 \text{ ml} = 0.5 \text{ L}$$

moli di bicarbonato di sodio

$$\text{moli } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{g/PM} = 30/106 = 0.283 \text{ moli}$$

$$\text{molarità } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{moli/V} = 0.283/0.5 = 0.566 \text{ M}$$

L'acido cloridrico, aggiunto nella nuova soluzione, ha una molarità:

$$M_1V_1 = M_2V_2;$$

$$M_1 = 1.00 \text{ M}$$

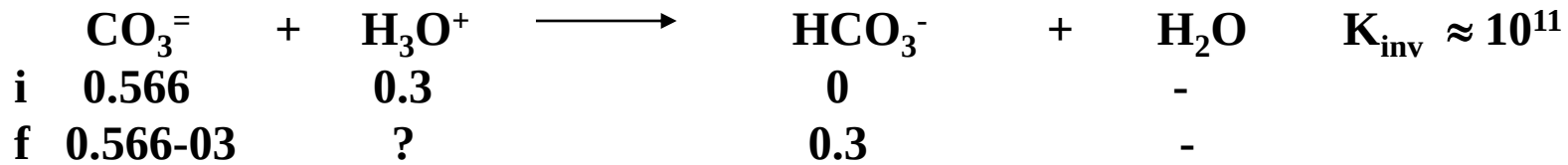
$$V_1 = 150 \text{ ml}$$

$$M_2 = ?$$

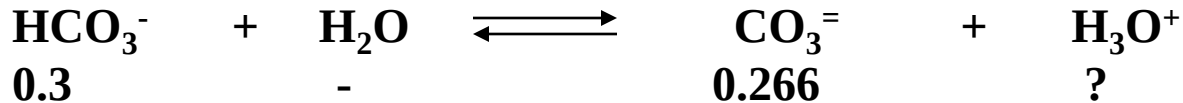
$$V_2 = 500$$

$$M_2 = M_1V_1/V_2 = 1 \cdot 150/500 = 0.3 \text{ M}$$

Il bicarbonato di sodio e l'acido cloridrico si dissociano completamente, ed alla fine si ha la seguente reazione:



La reazione finale è:



Si è formata una soluzione tampone.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{=}] } K_a = \frac{0.3}{0.266} 4.8 \cdot 10^{-11} = 5.41 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pH} = -\log(5.41 \cdot 10^{-11}) = 10.27$$