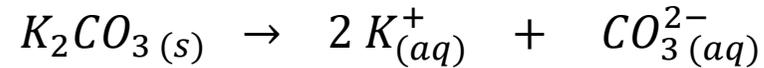


Esercizi 6

Calcolare la pressione osmotica a 40 °C di una soluzione 0.5 M del sale carbonato di potassio (K_2CO_3)
($P_{mol} = 138.2 \text{ g/mol}$)

Dissociazione del sale



Coefficiente di van't Hoff: $i = 3$

$$\pi = [K_2CO_3] \cdot R \cdot T \cdot i$$

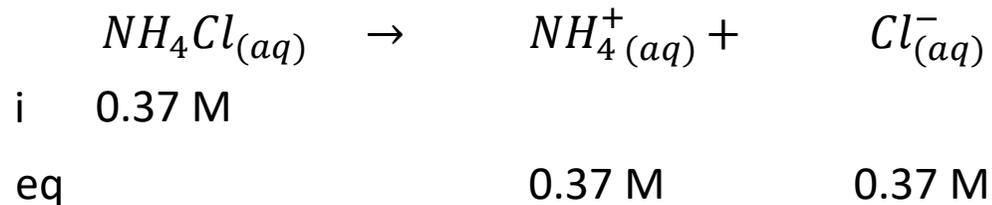
$$\pi = 0.5M \cdot 0.082 \frac{L \text{ atm}}{\text{mol K}} \cdot (273.15 + 40) K \cdot 3 = 38.5 \text{ atm}$$

Un campione di 10 g di Cloruro d'ammonio (NH_4Cl , $P_{\text{mol}} = 53.5 \text{ g/mol}$) viene disciolto in 505 cm^3 di soluzione acquosa. Calcolare il pH. ($K_b(\text{NH}_3) = 1.85 \cdot 10^{-5}$)

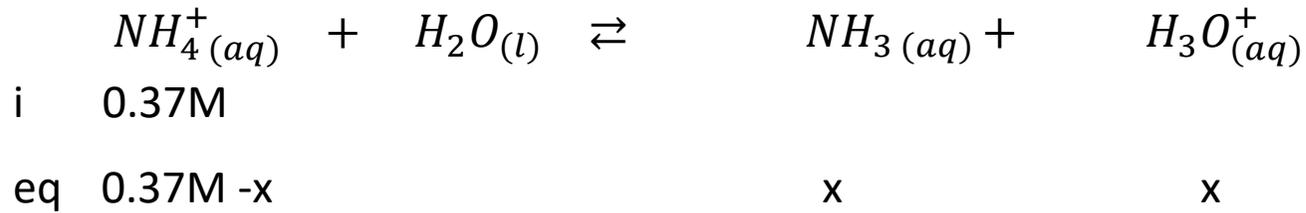
Concentrazione iniziale del cloruro d'ammonio

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_0 = \frac{\text{mol}(\text{NH}_4\text{Cl})}{V \text{ (L)}} = \frac{\frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{P_{\text{mol}}}}{V \text{ (L)}} = \frac{\frac{10 \text{ g}}{53.5 \text{ g/mol}}}{0.505 \text{ L}} = 0.37 \text{ M}$$

Dissociazione in acqua del cloruro d'ammonio



Lo ione cloruro è la base coniugata dell'acido fortissimo HCl, quindi è una base debolissima e non modifica il pH della soluzione. Lo ione ammonio è l'acido coniugato dell'ammoniaca, base debole, quindi è un acido debole. Devo vedere l'equilibrio di dissociazione dello ione ammonio.



$$K_a = \frac{K_W}{K_b} = \frac{[NH_3]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}} = \frac{x^2}{0.37 - x} \cong \frac{x^2}{0.37}$$

$$x = [H_3O^+]_{eq} = \sqrt{\frac{K_W}{K_b} \cdot 0.37} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$err = \frac{1.4 \cdot 10^{-5}}{0.37} = 3.8 \cdot 10^{-5} = 3.8 \cdot 10^{-3} \%$$

$$pH = -\text{Log}([H_3O^+]_{eq}) = -\text{Log}(1.4 \cdot 10^{-5}) = 4.8$$

Si è preparata una soluzione mescolando 50 mL di C_6H_5COOH 0.022 M e 20 mL di C_6H_5COONa 0.032M.
A) Quale pH presenta? B) Quale sarà il pH dopo l'aggiunta di 0.054 mmol di HCl? C) Quale sarebbe il pH se la stessa quantità di HCl fosse aggiunta all'acqua pura? ($K_a(C_6H_5COOH) = 6.5 \cdot 10^{-5}$)

$$A) \quad pK_a = -\text{Log}(K_a) = 4.2$$



$$mol_{HA} = M \cdot V = 0.022 \frac{mol}{L} \cdot 0.05 L = 1.1 \cdot 10^{-3} mol$$

$$mol_{A^-} = M \cdot V = 0.032 \frac{mol}{L} \cdot 0.02 L = 6.4 \cdot 10^{-4} mol$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{mol_{A^-}}{mol_{HA}} = \frac{6.4 \cdot 10^{-4}}{1.1 \cdot 10^{-3}} = 0.58 \quad 0.1 < \frac{[A^-]}{[HA]} < 10$$

Soluzione tampone

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{[C_6H_5COONa]_0}{[C_6H_5COOH]_0} \right) = 4.2 + \text{Log}(0.58) = 3.96$$

b)

$$\text{mol}_{\text{HCl}} = 0.054 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\text{i} \quad 0.054 \cdot 10^{-3} \quad 0.054 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{f} \quad \quad \quad 0.054 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log} \left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \right) = \text{p}K_a + \text{Log} \left(\frac{\text{mol}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}}{\text{mol}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} \right) = \text{p}K_a + \text{Log} \left(\frac{\text{mol}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-,0} - 0.054 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{\text{mol}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH},0} + 0.054 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \right)$$

$$\text{pH} = 4.2 + \text{Log} \left(\frac{6.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 0.054 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} + 0.054 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \right) = 3.91$$

c)

$$V_{\text{tot}} = 50 \text{ mL} + 20 \text{ mL} = 70 \text{ mL} \quad [\text{HCl}] = \frac{\text{mol}_{\text{HCl}}}{V \text{ (L)}} = \frac{0.054 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0.07 \text{ L}} = 7.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}([\text{HCl}]) = -\text{Log}(7.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}) = 3.1$$

Calcolare la concentrazione molare di una soluzione di HCl avente pH 2.3. A 250 cm³ di questa soluzione si aggiungono 400 cm³ di una soluzione di ammoniaca 0.01 M ($K_b = 1.85 \cdot 10^{-5}$). Calcolare il pH della nuova soluzione.

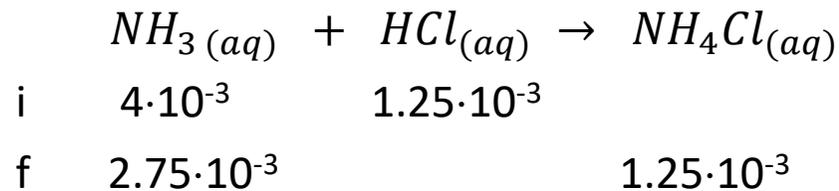
$$[HCl] = [H_3O^+] \quad [HCl] = 10^{-pH} = 5.01 \cdot 10^{-3} M$$

Calcolo le moli di acido (HCl) e di base (NH₃)

$$n_{HCl} = M \cdot V = 5.01 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L} \cdot 0.25 L = 1.25 \cdot 10^{-3} mol$$

$$n_{NH_3} = M \cdot V = 0.01 \frac{mol}{L} \cdot 0.4 L = 4 \cdot 10^{-3} mol$$

La reazione che avviene è la seguente



$$\frac{[A^-]}{[HA]} \equiv \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = \frac{n_{NH_3}}{n_{NH_4Cl}} = 2.2$$

$$0.1 < \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} < 10$$

Soluzione tampone. Quindi posso utilizzare l'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{[NH_3]_0}{[NH_4Cl]_0} \right)$$

$$pK_b = -\text{Log}(K_b) = 4.7$$

$$pK_a = 14 - pK_b = 9.3$$

$$pH = 9.3 + \text{Log}(2.2) = 9.64$$

Per simulare le condizioni di pH del sangue, si desidera avere un tampone fosfato a pH 7.4. Per questo scopo si dispone di:

0.5 L di una soluzione di NaH_2PO_4 0.1 M, H_3PO_4 (Pmol = 98 g/mol), Na_2HPO_4 (Pmol = 142 g/mol) e Na_3PO_4 (Pmol = 164 g/mol). Quale reagente si dovrà aggiungere alla soluzione di NaH_2PO_4 e in quale quantità (massa) per ottenere il tampone predetto? ($K_{a1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 7.9 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 3.9 \cdot 10^{-13}$)

Scelta del reagente. Parto dalla considerazione degli intervalli di tamponamento delle coppie acido debole/base coniugata sulla base del pKa:

$$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4 \quad pK_{a1} = -\text{Log}(K_{a1}) = 2.1 \quad \text{pH} = pK_{a1} \pm 1$$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \quad pK_{a2} = -\text{Log}(K_{a2}) = 7.1 \quad \text{pH} = pK_{a2} \pm 1$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na}_3\text{PO}_4 \quad pK_{a3} = -\text{Log}(K_{a3}) = 12.4 \quad \text{pH} = pK_{a3} \pm 1$$

Il sistema tampone cercato è quindi $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Moli di NaH_2PO_4

$$n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = M \cdot V = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.5\text{L} = 0.05 \text{ mol}$$

Il tampone cercato è all'interno della capacità tamponante del secondo equilibrio di dissociazione. Posso utilizzare l'equazione di Henderson-Hasselbalch senza considerare le dissociazioni dei sali

$$pH = pK_{a2} + \text{Log} \left(\frac{[Na_2HPO_4]_0}{[NaH_2PO_4]_0} \right) = pK_{a2} + \text{Log} \left(\frac{\frac{n_{Na_2HPO_4}}{V_{tot}}}{\frac{n_{NaH_2PO_4}}{V_{tot}}} \right) = pK_{a2} + \text{Log} \left(\frac{n_{Na_2HPO_4}}{n_{NaH_2PO_4}} \right)$$

$$pH = pK_{a2} + \text{Log} \left(\frac{x}{0.05} \right) \Rightarrow 7.4 = 7.1 + \text{Log} \left(\frac{x}{0.05} \right)$$

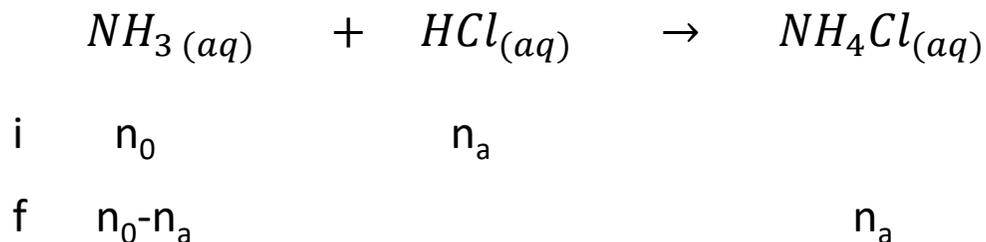
$$x = n_{Na_2HPO_4} = 0.1 \text{ mol}$$

$$m_{Na_2HPO_4} = n_{Na_2HPO_4} \cdot P_{mol_{Na_2HPO_4}} = 0.1 \text{ mol} \cdot 142 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 14.1 \text{ g}$$

Si vuole preparare 200 mL di una soluzione tampone con $pH = 8.8$ avendo a disposizione una soluzione di HCl 0.121 M e una soluzione di NH_3 0.089 M. Quali volumi dei due componenti è necessario utilizzare? ($K_b(NH_3) = 1.85 \cdot 10^{-5}$)

$$K_a = \frac{K_W}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.85 \cdot 10^{-5}} = 5.4 \cdot 10^{-10} \quad pK_a = 9.3$$

Considero la reazione tra NH_3 e HCl . Definiamo n_0 le moli iniziali di ammoniaca e n_a le moli di acido aggiunto, con $n_a < n_0$.



Definiamo V_b e V_a come volume (incognito) di base e di acido da utilizzare. Utilizziamo l'equazione di Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} \right) = pK_a + \text{Log} \left(\frac{n_{NH_3}}{n_{NH_4Cl}} \right) = pK_a + \text{Log} \left(\frac{n_0 - n_a}{n_a} \right)$$

Esprimiamo l'equazione sulla base del volume (incognito) di base e acido.

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{n_0 - n_a}{n_a} \right) = pK_a + \text{Log} \left(\frac{[NH_3]_0 \cdot V_b - [HCl] \cdot V_a}{[HCl] \cdot V_a} \right)$$

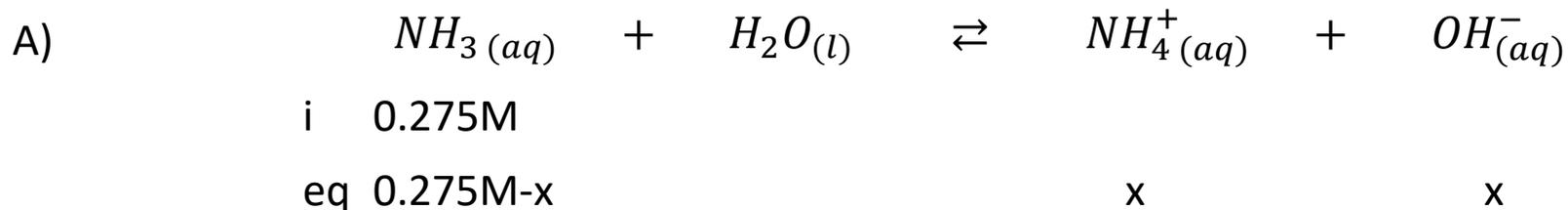
$$8.8 = 9.3 + \text{Log} \left(\frac{0.089 \cdot V_b - 0.121 \cdot V_a}{0.121 \cdot V_a} \right) \quad \left(\frac{0.089 \cdot V_b - 0.121 \cdot V_a}{0.121 \cdot V_a} \right) = 10^{8.8-9.3} = 0.316$$

Ho come incognite V_a e V_b . Devo risolvere il seguente sistema di 2 equazioni con 2 incognite:

$$\begin{cases} 0.089 \cdot V_b - 0.121 \cdot V_a = 0.038 \cdot V_a \\ V_a + V_b = 200 \end{cases}$$

$$V_a = 71.8 \text{ mL} \quad V_b = 128.2 \text{ mL}$$

Si consideri la titolazione di 20 mL di una soluzione di NH_3 0.275M con HI 0.325M. Calcolare A) il pH iniziale; B) Il volume di HI al punto di equivalenza; C) il pH al punto di semi-equivalenza; D) il pH al punto di equivalenza. ($K_b(\text{NH}_3)=1.85 \cdot 10^{-5}$)



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_{eq} \cdot [\text{OH}^-]_{eq}}{[\text{NH}_3]_{eq}} = \frac{x^2}{0.275 - x} \approx \frac{x^2}{0.275}$$

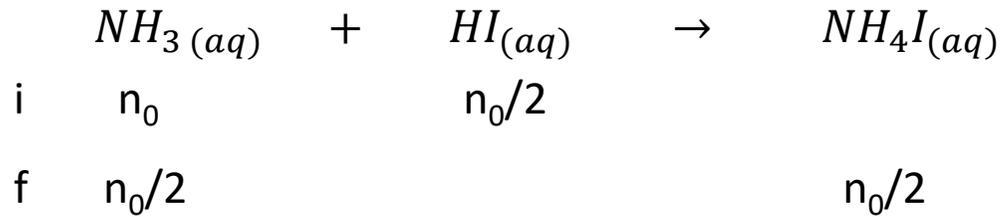
$$x = [\text{OH}^-]_{eq} = \sqrt{K_b \cdot 0.275} = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad pOH = -\text{Log}([\text{OH}^-]_{eq}) = 2.6 \quad pH = 11.4$$

B) Indichiamo V_{HI} il volume (incognito) di HI aggiunto al punto di equivalenza. Al punto di equivalenza

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{HI}} \quad \Rightarrow \quad V_{\text{NH}_3} \cdot [\text{NH}_3]_0 = V_{\text{HI}} \cdot [\text{HI}]$$

$$V_{\text{HI}} = \frac{V_{\text{NH}_3} \cdot [\text{NH}_3]_0}{[\text{HI}]} = \frac{0.02 \text{ L} \cdot 0.275 \text{ M}}{0.325 \text{ M}} = 0.017 \text{ L} = 17 \text{ mL}$$

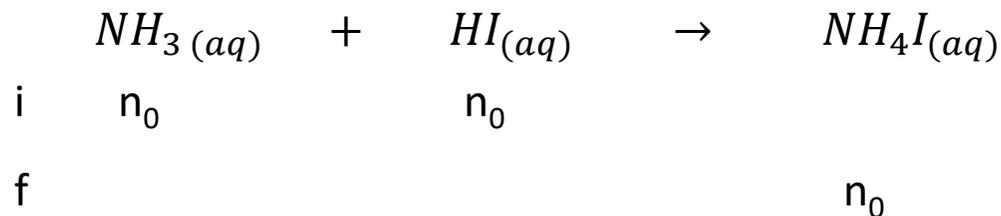
C) Punto di semiequivalenza $n_{HI} = \frac{n_{NH_3,0}}{2}$



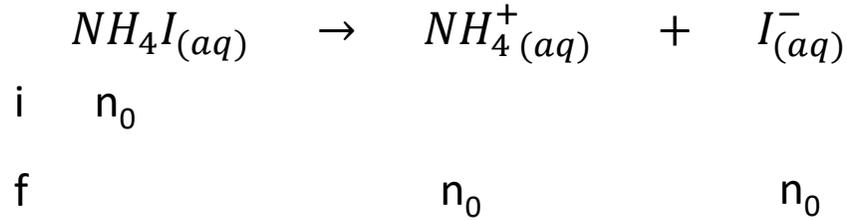
$$\frac{[NH_3]}{[NH_4I]} = \frac{n_{NH_3}}{n_{NH_4I}} = 1 \quad \text{Soluzione tampone}$$

$$pH = pK_a + \text{Log} \left(\frac{n_{NH_3}}{n_{NH_4I}} \right) = pK_a + \text{Log}(1) = pK_a = -\text{Log} \left(\frac{K_W}{K_b} \right) = 9.3$$

D) Punto di equivalenza

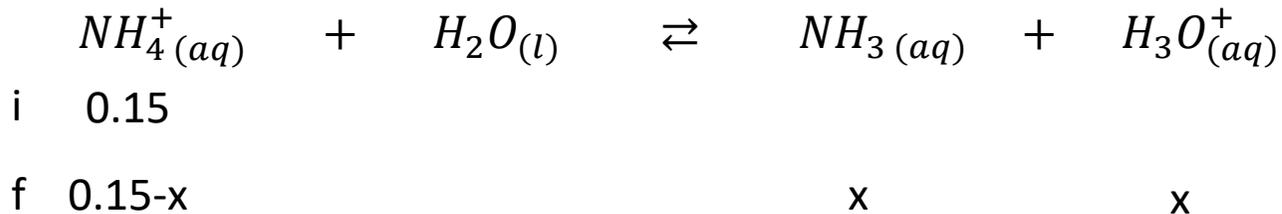


Dissociazione dell'ammonio ioduro



Lo ioduro è la base coniugata dell'acido forte HI, quindi è una base debolissima e non cambia il pH della soluzione. Lo ione ammonio, acido coniugato della base debole ammoniacca, è un acido debole e non debolissimo e quindi influenza il pH.

$$[NH_4^+]_0 = [NH_4I]_0 = [NH_3]_{V_T} = \frac{n_{NH_3,0}}{V_T} = \frac{0.275M \cdot 0.02L}{0.02L + 0.017L} = 0.15M$$



$$K_a = \frac{K_W}{K_b} = \frac{x^2}{0.15 - x} \cong \frac{x^2}{0.15} \quad x = [H_3O^+]_{eq} = \sqrt{\frac{K_W}{K_b} \cdot 0.15} = 9 \cdot 10^{-6}M$$

$$pH = -\text{Log}(9 \cdot 10^{-6}) = 5$$