

Esercizi 7

Calcolare il pH che risulterebbe mescolando 30 mL di $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 0.175 M con a) 25 mL di HNO_3 0.1M; b) 75 mL di HNO_3 0.1M. (per H_2CO_3 : $K_{a1} = 4.3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 5.6 \cdot 10^{-11}$)

a)

$$\text{Moli Na}_2\text{CO}_3 \quad n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M \cdot V = 0.175 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.03\text{L} = 5.25 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$

$$\text{Moli HNO}_3 \quad n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.025\text{L} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$



$$\text{i} \quad 5.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{f} \quad 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

NaNO_3 non ha effetto sul pH. Ho una soluzione complessa in cui sono presenti una base debole (Na_2CO_3) e il sale ottenuto con un acido forte (NaHCO_3). E' quindi una soluzione tampone. L'equilibrio che coinvolge queste due specie è il secondo equilibrio di dissociazione acida dell'acido carbonico. Uso l'equazione di Henderson-Hasselbalch.

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \text{Log} \left(\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]_0}{[\text{NaHCO}_3]_0} \right) = \text{p}K_{a2} + \text{Log} \left(\frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{NaHCO}_3}} \right) = 10.2 + \log \left(\frac{2.75 \cdot 10^{-3}}{2.5 \cdot 10^{-3}} \right) = 10.3$$

b)

$$\text{Moli Na}_2\text{CO}_3 \quad n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M \cdot V = 0.175 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.03\text{L} = 5.25 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$

$$\text{Moli HNO}_3 \quad n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.075\text{L} = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$



I equilibrio

i $5.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$7.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

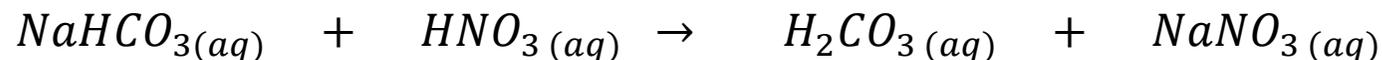
f

$2.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$5.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$5.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

II equilibrio



i $5.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$2.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

f

$3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$2.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

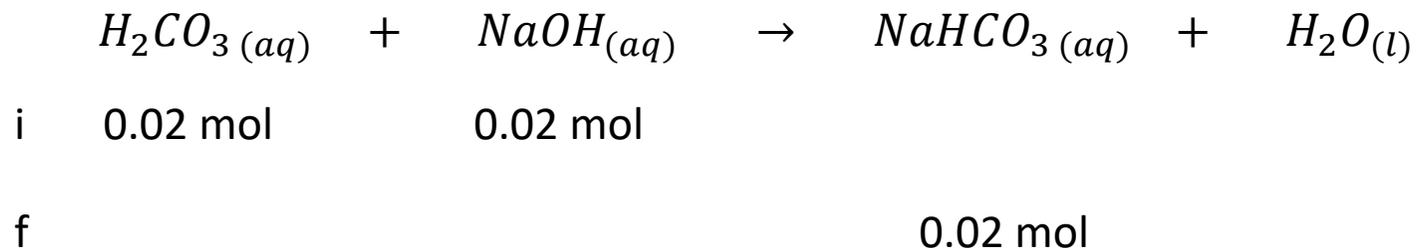
$2.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

NaNO_3 non ha effetto sul pH. Ho una soluzione complessa in cui sono presenti un acido debole (H_2CO_3) e il sale ottenuto con una base forte (NaHCO_3). E' quindi una soluzione tampone. L'equilibrio che coinvolge queste due specie è il primo equilibrio di dissociazione acida dell'acido carbonico. Uso l'equazione di Henderson-Hasselbalch.

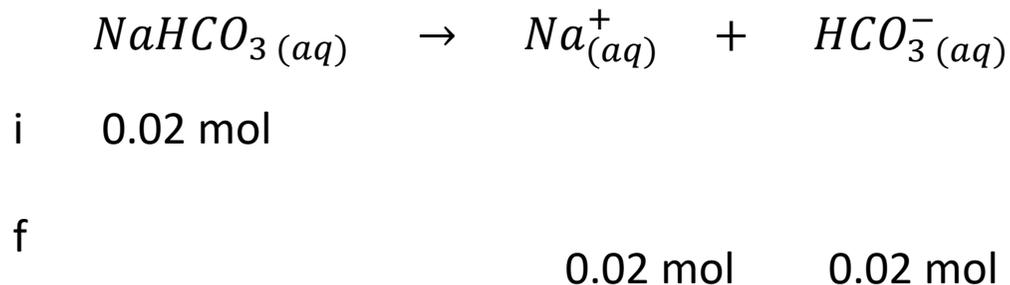
$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \text{Log} \left(\frac{[\text{NaHCO}_3]_0}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_0} \right) = \text{pK}_{a1} + \text{Log} \left(\frac{n_{\text{NaHCO}_3}}{n_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) = 6.4 + \log \left(\frac{3 \cdot 10^{-3}}{2.25 \cdot 10^{-3}} \right) = 6.5$$

Si consideri una soluzione di 200 mL di acido carbonico (H_2CO_3) 0.1 M. Si calcoli a) il pH dopo l'aggiunta di 20 mL di una soluzione di NaOH 1M; b) la frazione molare di acido e base coniugata al pH di 9.8. ($K_{a1} = 4.3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 5.6 \cdot 10^{-11}$)

$$a) \quad n_{H_2CO_3} = 0.1M \cdot 0.2L = 0.02 \text{ mol} \quad n_{NaOH} = 1M \cdot 0.02L = 0.02 \text{ mol}$$



Dissociazione del sale $NaHCO_3$.



HCO_3^- è anfiprotico

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{a1} + pK_{a2}) = 8.3$$

- b) Il pH 9.8 è all'interno del secondo intervallo del tampone ($pK_{a2}=10.2$; da 9.2 a 11.2). La coppia tampone è $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

$$pH = pK_{a2} + \text{Log} \left(\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]_0}{[\text{NaHCO}_3]_0} \right) = pK_{a2} + \text{Log} \left(\frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{NaHCO}_3}} \right) = pK_{a2} + \text{Log} \left(\frac{\frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + n_{\text{NaHCO}_3}}}{\frac{n_{\text{NaHCO}_3}}{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + n_{\text{NaHCO}_3}}} \right)$$

$$\frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + n_{\text{NaHCO}_3}} = X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$\frac{n_{\text{NaHCO}_3}}{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + n_{\text{NaHCO}_3}} = X_{\text{NaHCO}_3}$$

$$X_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + X_{\text{NaHCO}_3} = 1$$

$$X_{\text{NaHCO}_3} = 1 - X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

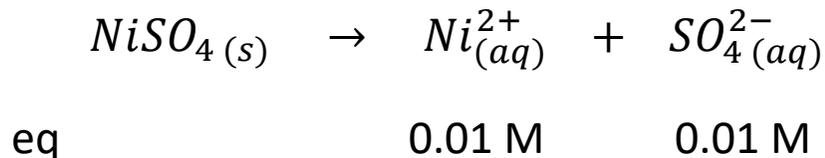
$$pH = pK_{a2} + \text{Log} \left(\frac{X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1 - X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \right) \Rightarrow 9.8 = 10.2 + \text{Log} \left(\frac{X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1 - X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \right)$$

$$X_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.285$$

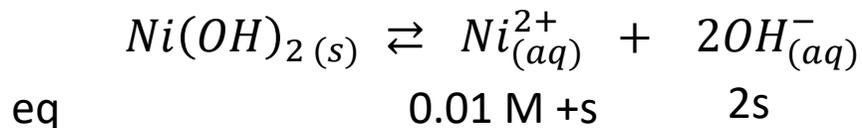
$$X_{\text{NaHCO}_3} = 0.715$$

Si determini il pH necessario affinché abbia inizio la precipitazione di Ni(OH)_2 da NiSO_4 0.01M.
 $K_{ps}=6.5 \cdot 10^{-18}$.

Dissociazione di NiSO_4



Equilibrio di precipitazione



$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}]_{eq} \cdot [\text{OH}^-]_{eq}^2 = (0.01 + s) \cdot (2s)^2 \cong 0.01 \cdot (2s)^2 \qquad s = \sqrt[2]{\frac{K_{ps}}{4 \cdot 0.01}} = 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{eq} = 2 \cdot s = 2.6 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$pOH = -\text{Log}([\text{OH}^-]_{eq}) = 7.6$$

$$pH = 14 - pOH = 6.4$$

Per la reazione invertibile, in un solo stadio:



La costante cinetica della reazione diretta è $265 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, quella della reazione inversa è $392 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. L'energia di attivazione della reazione diretta è 39.7 kJmol^{-1} , quella della reazione inversa 25.4 kJmol^{-1} . a) Qual è la costante di equilibrio? B) La reazione è esotermica o endotermica?

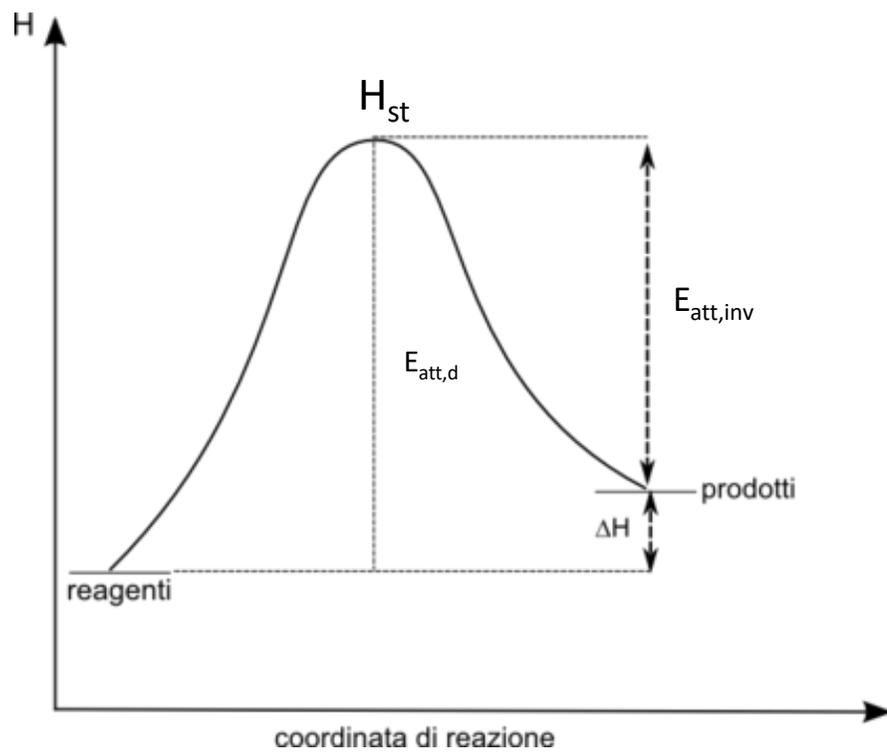
a) Velocità del processo diretto $v_d = \kappa_d[A]^2$

Velocità del processo inverso $v_{inv} = \kappa_{inv}[B][C]$

Condizione di equilibrio $v_d = v_{inv}$ $\kappa_d[A]_{eq}^2 = \kappa_{inv}[B]_{eq}[C]_{eq}$

$$\frac{[B]_{eq} \cdot [C]_{eq}}{[A]_{eq}^2} = K = \frac{\kappa_d}{\kappa_{inv}} \quad K = \frac{265 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}}{392 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}} = 0.676$$

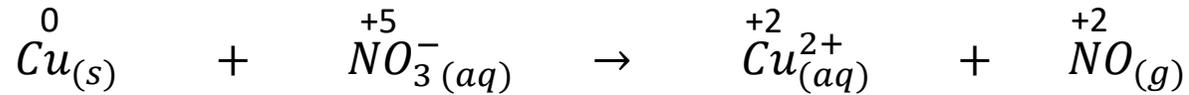
b)



$$\Delta H = H_p - H_r = H_p - H_{st} + H_{st} - H_r = -(H_{st} - H_p) + (H_{st} - H_r) = -(E_{att,inv}) + E_{att,d}$$

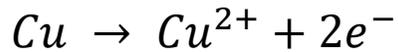
$$\Delta H = -25.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 39.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +14.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Endotermica}$$

Bilanciare la seguente reazione in ambiente acido

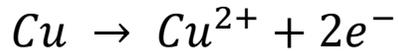


Bilanciamento delle semireazioni. Elettroni scambiati

Ossidazione



Bilanciamento cariche



Bilanciamento masse



Eguaglio gli elettroni scambiati



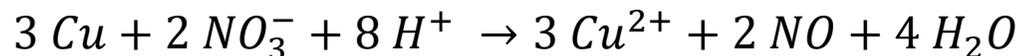
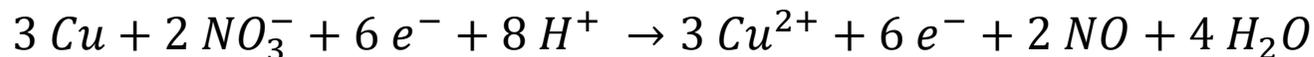
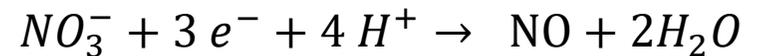
Riduzione



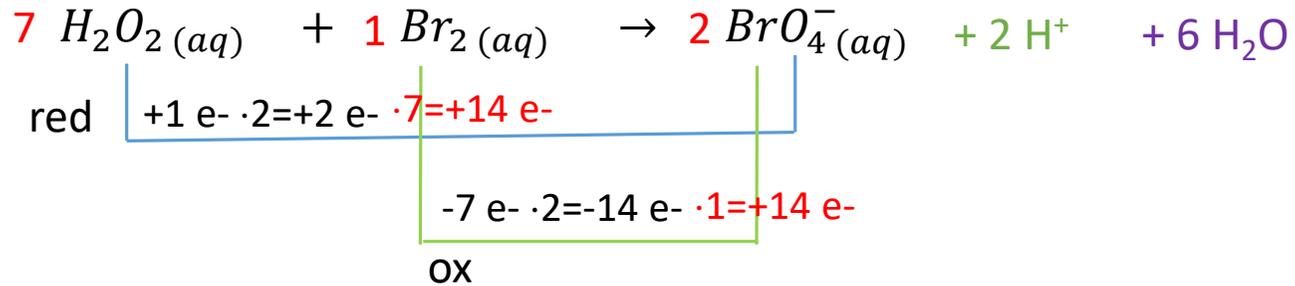
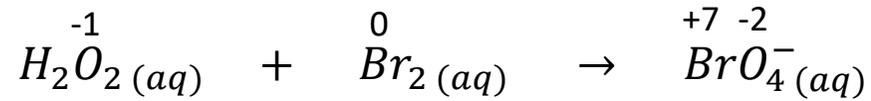
Bilanciamento cariche



Bilanciamento masse



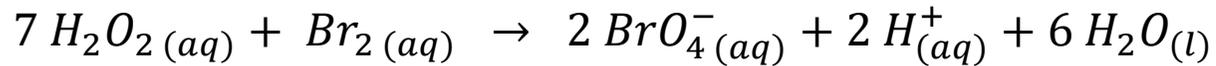
Bilanciare la seguente reazione in ambiente acido



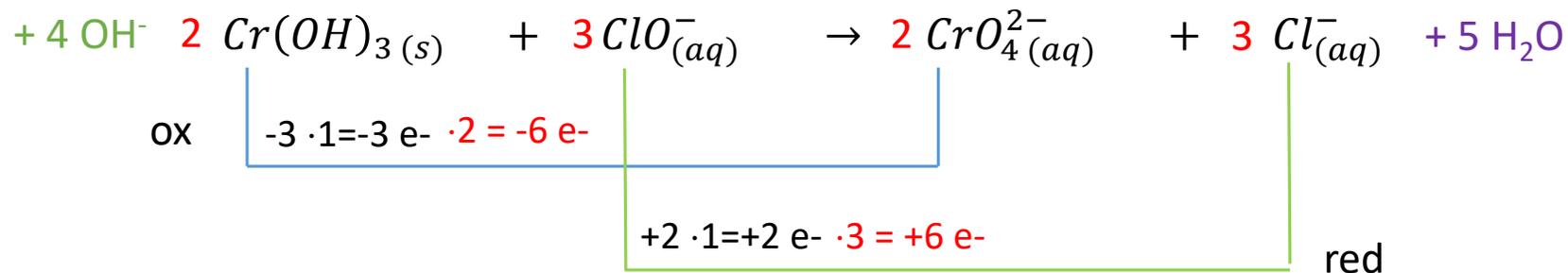
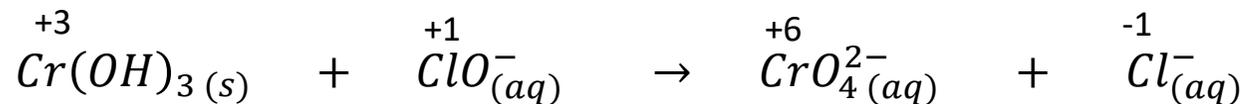
Bilancio elettroni

Bilancio cariche

Bilancio masse



Bilanciare la seguente reazione in ambiente basico



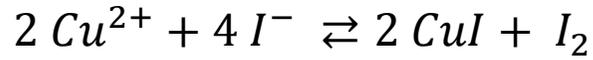
Bilancio elettroni

Bilancio cariche

Bilancio masse



Calcolare la costante di equilibrio a 25 °C della reazione:



Sapendo che:

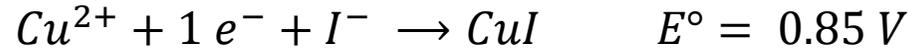


Diagramma di cella



Potenziale di cella

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cat}} - E^{\circ}_{\text{an}} = 0.85 \text{ V} - 0.536 \text{ V} = 0.314 \text{ V}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -2 \cdot 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 0.314 \text{ V} = -6.1 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{R \cdot T}} = e^{-\frac{(-61000)}{8.31 \cdot 298.15}} = 4.2 \cdot 10^{10}$$