

1. Calcolare la solubilità di PbSO_4 in acqua ed in una soluzione 0.200 M di Na_2SO_4 esprimendola in g/100 mL. $K_{ps} = 1.6 \cdot 10^{-8}$.

Solubilità di PbSO_4 in acqua:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^+][\text{SO}_4^{2-}] = 1.6 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{Ponendo } [\text{Pb}^+] = x$$

$$x^2 = 1.6 \cdot 10^{-8} ; x = \sqrt{1.6 \cdot 10^{-8}} = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$Mw = 207.2 + 32.06 + 4 \cdot 15.9994 = 303.26$$

Solubilità in g/L:

$$1.26 \cdot 10^{-4} \cdot 303.26 / 10 = 3.84 \cdot 10^{-3} \text{ g PbSO}_4 / 100 \text{ mL}$$



Solubilità di PbSO_4 in Na_2SO_4 0.200 M:

$$x(0.200 + x) = 1.6 \cdot 10^{-8}$$

$$x^2 + 0.200x - 1.6 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$x = \frac{-0.200 \pm \sqrt{(0.200)^2 + 4 \cdot 1.6 \cdot 10^{-8}}}{2} = 8.0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$M_w = 207.2 + 32.06 + 4 \cdot 15.9994 = 303.26$$

Solubilità in g/L:

$$8.0 \cdot 10^{-8} \cdot 303.26 / 10 = 2.43 \cdot 10^{-6} \text{ g PbSO}_4 / 100 \text{ mL}$$

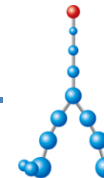
In realtà si sarebbe anche potuto evitare di calcolare la soluzione dell'equazione di 2° grado, effettuando un piccolo ragionamento. Il calcolo precedente ci aveva restituito una solubilità in acqua di $1.26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; in presenza dello ione a comune SO_4^{2-} bisogna aspettarsi una solubilità ancora inferiore, probabilmente trascurabile rispetto a 0.200:

$$x(0.200 + x) = 1.6 \cdot 10^{-8}$$

ponendo $0.200 + x \approx 0.200$:

$$0.200x = 1.6 \cdot 10^{-8} \Rightarrow x = 8.0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Il risultato (identico a quello ottenuto risolvendo l'equazione di 2° grado) conferma che effettivamente $8.0 \cdot 10^{-8}$ è trascurabile rispetto a 0.200, e che quindi l'approssimazione era lecita. E' importante effettuare sempre questo controllo sulla legittimità delle approssimazioni effettuate in precedenza una volta ottenuto il risultato; se si trova invece che l'approssimazione non era giustificata, è opportuno risolvere il problema in modo più rigoroso.



2. Calcolare la solubilità in mol/L di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{pH} = 3.00$ e a $\text{pH} = 8.00$. $K_{ps} = 1.1 \cdot 10^{-36}$.

L'espressione del K_{ps} per $\text{Fe}(\text{OH})_3$ è:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.1 \cdot 10^{-36}$$

Ponendo $[\text{Fe}^{3+}] = x$ e imponendo rispettivamente $\text{pH} = 3.00$ e $\text{pH} = 8.00$,
ossia $[\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-11} \text{ M}$ e $[\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ troviamo:

a $\text{pH} 3.00$:

$$x(1.0 \cdot 10^{-11})^3 = 1.1 \cdot 10^{-36} ; x = \frac{1.1 \cdot 10^{-36}}{1.0 \cdot 10^{-33}} = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Solubilità in mol/L di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{pH} 3.00$: $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

a $\text{pH} 8.00$:

$$x(1.0 \cdot 10^{-6})^3 = 1.1 \cdot 10^{-36} ; x = \frac{1.1 \cdot 10^{-36}}{1.0 \cdot 10^{-18}} = 1.1 \cdot 10^{-18} \text{ M}$$

Solubilità in mol/L di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{pH} 8.00$: $1.1 \cdot 10^{-18} \text{ M}$



3. Una soluzione contiene MgCl_2 0.1 M e FeCl_2 0.1 M. Calcolare i pH in corrispondenza ai quali inizia la precipitazione di Mg(OH)_2 e di Fe(OH)_2 sapendo che per Mg(OH)_2 $K_{ps} = 1.2 \cdot 10^{-11}$ e per Fe(OH)_2 $K_{ps} = 1.64 \cdot 10^{-14}$. E' possibile separarli quantitativamente? Si consideri la precipitazione di una specie quantitativa quando la sua concentrazione è $\leq 1.0 \cdot 10^{-5}$ M.

Le espressioni del K_{ps} per Mg(OH)_2 e Fe(OH)_2 sono:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.64 \cdot 10^{-14}$$

La specie meno solubile delle due è Fe(OH)_2 , che quindi sarà il primo a precipitare a mano a mano che il pH della soluzione aumenta. Per calcolare il pH a cui inizia la precipitazione di Fe(OH)_2 :

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.64 \cdot 10^{-14}$$

Sostituendo la concentrazione degli ioni Fe^{2+} si trova il pH a cui inizia a precipitare l'idrossido:

$$0.1 \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.64 \cdot 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.64 \cdot 10^{-14}}{0.1}} = 4.05 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 + \log(4.05 \cdot 10^{-7}) = 7.61$$

La precipitazione di Fe(OH)_2 ha inizio a **pH 7.61**.



Ripetendo lo stesso procedimento per $\text{Mg}(\text{OH})_2$ si trova:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-11}$$

Sostituendo la concentrazione degli ioni Mg^{2+} si trova il pH a cui inizia a precipitare l'idrossido:

$$0.1 \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-11} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.2 \cdot 10^{-11}}{0.1}} = 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 + \log(1.10 \cdot 10^{-5}) = 9.04$$

La precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ha inizio a **pH 9.04**.

Sapendo che $\text{Mg}(\text{OH})_2$ inizia a precipitare quando $[\text{OH}^-] = 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, è possibile calcolare la concentrazione residua in soluzione dello ione Fe^{2+} quando inizia la precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.64 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{Fe}^{2+}](1.10 \cdot 10^{-5})^2 = 1.64 \cdot 10^{-14} ; [\text{Fe}^{2+}] = \frac{1.64 \cdot 10^{-14}}{(1.10 \cdot 10^{-5})^2} = 1.36 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Pertanto, poiché si considera la precipitazione dello ione Fe^{2+} completa quando la sua concentrazione scende sotto $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, **non è possibile separare quantitativamente gli ioni Mg^{2+} e Fe^{2+}** giocando soltanto sul pH della soluzione.



4. Una soluzione contenente ioni Ca^{2+} e ioni Mg^{2+} entrambi in concentrazione $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ viene in contatto con una soluzione contenente ioni CO_3^{2-} con una concentrazione finale $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Dire se precipita CaCO_3 , MgCO_3 o entrambi sapendo che per CaCO_3 $K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-8}$ e per MgCO_3 $K_{ps} = 2.6 \cdot 10^{-5}$.

Le espressioni del K_{ps} per CaCO_3 e MgCO_3 sono:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1.7 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 2.6 \cdot 10^{-5}$$

I quozienti di reazione per CaCO_3 e MgCO_3 sono identici, pari a:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1.7 \cdot 10^{-4} \cdot 1.00 \cdot 10^{-3} = 1.7 \cdot 10^{-7}$$

Pertanto **CaCO_3 precipita**, poichè $1.7 \cdot 10^{-7} > 1.7 \cdot 10^{-8}$ ($K_{ps} \text{ CaCO}_3$)

Invece **MgCO_3 non precipita**, poichè $1.7 \cdot 10^{-7} < 2.6 \cdot 10^{-5}$ ($K_{ps} \text{ MgCO}_3$)



5. Una soluzione contiene FeCl_2 e MnCl_2 entrambi 0.1 M. Si fa gorgogliare H_2S nella soluzione in modo che $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$. Calcolare i pH in corrispondenza ai quali inizia la precipitazione di ciascun solfuro sapendo che per FeS $K_{\text{ps}} = 3.7 \cdot 10^{-19}$ e per MnS $K_{\text{ps}} = 1.4 \cdot 10^{-15}$. Qual è la concentrazione residua del catione del solfuro meno solubile quando inizia a precipitare quello più solubile? $K_1 = 1.1 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 1.0 \cdot 10^{-14}$.

Le espressioni del K_{ps} per FeS e MnS sono:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 3.7 \cdot 10^{-19}$$

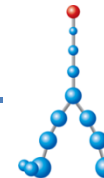
$$K_{\text{ps}} = [\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.4 \cdot 10^{-15}$$

Il solfuro meno solubile è FeS , quindi sarà quello che precipita a pH maggiormente acido.

Infatti, la concentrazione di ione S^{2-} , fissata la concentrazione di H_2S a 0.1 M come descritto nel testo del problema, dipende dal pH, e aumenta all'aumentare del pH:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.1 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \cdot 10^{-14}$$



FeS inizia a precipitare, essendo $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, quando

$$[Fe^{2+}][S^{2-}] = 3.7 \cdot 10^{-19} \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{3.7 \cdot 10^{-19}}{0.1} = 3.7 \cdot 10^{-18} \text{ M}$$

Volendo trovare il pH a cui $[S^{2-}] = 3.7 \cdot 10^{-18} \text{ M}$, si possono moltiplicare le due espressioni precedenti:

$$K_1 K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \cdot \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_1 K_2 [H_2S]}{[S^{2-}]} ; [H^+] = \sqrt{\frac{1.1 \cdot 10^{-7} \cdot 1.0 \cdot 10^{-14} \cdot 0.1}{3.7 \cdot 10^{-18}}} = 5.45 \cdot 10^{-3}$$

Il pH a cui inizia la precipitazione di FeS è:

$$\text{pH} = -\log(5.45 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2.26}$$

Ripetendo il procedimento per MnS:

$$[Mn^{2+}][S^{2-}] = 1.4 \cdot 10^{-15} \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{1.4 \cdot 10^{-15}}{0.1} = 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_1 K_2 [H_2S]}{[S^{2-}]} ; [H^+] = \sqrt{\frac{1.1 \cdot 10^{-7} \cdot 1.0 \cdot 10^{-14} \cdot 0.1}{1.4 \cdot 10^{-14}}} = 8.86 \cdot 10^{-5}$$

Il pH a cui inizia la precipitazione di MnS è:

$$\text{pH} = -\log(8.86 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4.05}$$



La concentrazione residua del catione del solfuro meno solubile (ossia Fe^{2+}) quando inizia a precipitare quello più solubile (ossia Mn^{2+}) si calcola facilmente dal K_{ps} di FeS , sapendo che MnS inizia a precipitare, come si è appena visto, quando

$$[\text{S}^{2-}] = 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

Essendo $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 3.7 \cdot 10^{-19}$, si trova che la concentrazione residua di Fe^{2+} è:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{3.7 \cdot 10^{-19}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{3.7 \cdot 10^{-19}}{1.4 \cdot 10^{-14}} = 2.64 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Quindi, considerando la precipitazione completa quando

$[\text{Fe}^{2+}] \leq 1.0 \cdot 10^{-5}$, si può affermare che la precipitazione di FeS quando inizia a precipitare MnS sia pressoché completa.



6. Considerando completa la precipitazione di uno ione quando la sua concentrazione residua è minore di $1.0 \cdot 10^{-5}$ M dire se la precipitazione di PbCO_3 è completa da una soluzione contenente CO_2 0.1 M e HCl $1.00 \cdot 10^{-2}$ M. $K_{ps} = 3.3 \cdot 10^{-14}$; $K_1 = 4.30 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5.61 \cdot 10^{-11}$.

L'espressione del K_{ps} per PbCO_3 è:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 3.3 \cdot 10^{-14}$$

Per risolvere il problema è sufficiente calcolare

la concentrazione di ione CO_3^{2-} in una soluzione in cui

$$[\text{CO}_2] = 0.1 \text{ M e } [\text{H}^+] = 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Per questo scopo è sufficiente ricorrere alle espressioni di K_1 e K_2 :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.30 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.61 \cdot 10^{-11}$$

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2]}$$



$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{4.30 \cdot 10^{-7} \cdot 5.61 \cdot 10^{-11} \cdot 0.1}{(1.00 \cdot 10^{-2})^2} = 2.41 \cdot 10^{-14}$$

Sostituendo nell'espressione del K_{ps} si trova immediatamente la concentrazione massima di ioni Pb^{2+} in soluzione:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{3.3 \cdot 10^{-14}}{2.41 \cdot 10^{-14}} = 1.37 \text{ M}$$

Poichè in presenza di ione carbonato alla concentrazione $2.41 \cdot 10^{-14} \text{ M}$, Pb^{2+} può esistere in soluzione fino a una concentrazione 1.37 M, la sua precipitazione non è assolutamente completa a quel pH.



7. Sapendo che per Li_2CO_3 $K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-3}$ calcolare quante moli di Na_2CO_3 bisogna aggiungere a 500 mL di soluzione satura di Li_2CO_3 per far sì che la concentrazione dello ione Li^+ diventi uguale a $5.00 \cdot 10^{-2}$ M. Si assuma che l'aggiunta di sale solido non determini variazioni di volume.

L'espressione del K_{ps} per Li_2CO_3 è:

$$K_{ps} = [\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = 1.7 \cdot 10^{-3}$$

In questa soluzione, ponendo $[\text{CO}_3^{2-}] = x$, si trova facilmente

$$(2x)^2 x = 1.7 \cdot 10^{-3} ; x^3 = \frac{1.7 \cdot 10^{-3}}{4} \Rightarrow x = 7.52 \cdot 10^{-2}$$

Quindi la concentrazione di ione CO_3^{2-} in una soluzione satura di Li_2CO_3 è $7.52 \cdot 10^{-2}$ M;
in 500 mL saranno presenti $0.5 \cdot 7.52 \cdot 10^{-2} = 3.76 \cdot 10^{-2}$ mol CO_3^{2-}

$$\text{Perché } [\text{Li}^+] = 5.00 \cdot 10^{-2} \text{ M, deve essere } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Li}^+]^2} = \frac{1.7 \cdot 10^{-3}}{(5.00 \cdot 10^{-2})^2} = 0.68 \text{ M}$$

Per avere questa concentrazione, in 500 mL di soluzione devono essere presenti
 $0.5 \cdot 0.68 = 0.34$ mol CO_3^{2-}

Pertanto, sarà necessario aggiungere $0.34 - 3.76 \cdot 10^{-2} = 0.302$ mol Na_2CO_3 .



8. Unendo 50 mL di una soluzione di Ag_2SO_4 $1.80 \cdot 10^{-2}$ M a 50 mL di una soluzione di BaCl_2 $2.50 \cdot 10^{-2}$ M precipiteranno AgCl o/e BaSO_4 ? $K_{ps} \text{AgCl} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ e $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1.08 \cdot 10^{-10}$. In caso di precipitazione calcolare le concentrazioni ioniche residue in soluzione.

Unendo le due soluzioni nei volumi prescritti le concentrazioni finali degli ioni diventano:

$$[\text{Ag}^+] = 1.80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 9.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2.50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

A questo punto si calcolino i quozienti di reazione dei sali poco solubili AgCl e BaSO_4 :

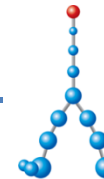
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.80 \cdot 10^{-2} \cdot 2.50 \cdot 10^{-2} = 4.50 \cdot 10^{-4} \gg K_{ps}$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.25 \cdot 10^{-2} \cdot 9.00 \cdot 10^{-3} = 1.12 \cdot 10^{-4} \gg K_{ps}$$

Poiché le solubilità di AgCl e BaSO_4 sono molte basse, in prima approssimazione si può considerare che la specie in difetto sia precipitata quantitativamente, e che in soluzione rimanga solo una piccola concentrazione regolata dal K_{ps} in presenza dell'eccesso di controione a comune.

Nel caso di AgCl , la specie in difetto è Ag^+ ; se si ipotizza che quest'ultimo precipiti quantitativamente come AgCl , la concentrazione di ioni Cl^- in soluzione si riduce a:

$$[\text{Cl}^-] = 2.50 \cdot 10^{-2} - 1.80 \cdot 10^{-2} = 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



Per AgCl $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.56 \cdot 10^{-10}$

da cui, ponendo $[Ag^+] = x$, si ricava la sua concentrazione residua in soluzione in presenza di ione Cl^- alla concentrazione $7.0 \cdot 10^{-3}$ M:

$x(x + 7.0 \cdot 10^{-3}) = 1.56 \cdot 10^{-10}$. Trascuriamo x rispetto a $7.0 \cdot 10^{-3}$ e troviamo

$$x = \frac{1.56 \cdot 10^{-10}}{7.0 \cdot 10^{-3}} = 2.23 \cdot 10^{-8}, \text{ confermando che l'approssimazione era legittima.}$$

Quindi $[Ag^+] = 2.2 \cdot 10^{-8}$ M, $[Cl^-] = 7.0 \cdot 10^{-3}$ M

Nel caso di $BaSO_4$, la specie in difetto è SO_4^{2-} ; se si ipotizza che quest'ultimo precipiti quantitativamente come $BaSO_4$, la concentrazione di ioni Ba^{2+} in soluzione si riduce a:

$$[Ba^{2+}] = 1.25 \cdot 10^{-2} - 9.0 \cdot 10^{-3} = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Per $BaSO_4$ $K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.08 \cdot 10^{-10}$

da cui, ponendo $[SO_4^{2-}] = x$, si ricava la sua concentrazione residua in soluzione in presenza di ione Ba^{2+} alla concentrazione $3.5 \cdot 10^{-3}$ M:

$x(x + 3.5 \cdot 10^{-3}) = 1.08 \cdot 10^{-10}$. Trascuriamo x rispetto a $3.5 \cdot 10^{-3}$ e troviamo

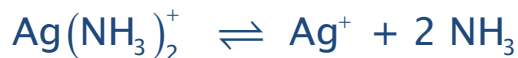
$$x = \frac{1.08 \cdot 10^{-10}}{3.5 \cdot 10^{-3}} = 3.09 \cdot 10^{-8}, \text{ confermando che l'approssimazione era legittima.}$$

Quindi $[SO_4^{2-}] = 3.1 \cdot 10^{-8}$ M, $[Ba^{2+}] = 3.5 \cdot 10^{-3}$ M



9. Una soluzione viene preparata sciogliendo $1.50 \cdot 10^{-1}$ moli di AgNO_3 e $8.0 \cdot 10^{-3}$ moli di NaCl in acqua. Alla soluzione vengono addizionati 40.0 mL di una soluzione di NH_3 3.8 M ed il volume della soluzione viene portato a 100.0 mL con acqua. Sapendo che $K_{\text{ps}} \text{AgCl} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ e che $K_{\text{inst}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6.0 \cdot 10^{-8}$ dire se precipita AgCl .

L'espressione di K_{inst} , riferita all'equilibrio



è la seguente:

$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6.0 \cdot 10^{-8}$$

Sapendo che la concentrazione formale di ione Ag^+ presente nei 100 mL di soluzione indipendentemente dal fatto che si trovi in forma libera o complessata, è 0.0150 M e che la concentrazione di ammoniaca

$$\text{è } F_{\text{NH}_3} = \frac{3.8 \cdot 40 - 2 \cdot 0.0150}{100} = 1.49 \text{ M, ponendo } [\text{Ag}^+] = x, \text{ mediante l'espressione}$$

di K_{inst} è possibile trovare x , ossia la concentrazione di ione Ag^+ libero in soluzione:

$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{x(1.49 + 2x)^2}{0.0150 - x}$$



Per semplificare la risoluzione, poiché è lecito aspettarsi che il valore di x sia molto più piccolo di 1.49 e di 0.0150, possiamo trascurare x a numeratore e denominatore:

$$\frac{x(1.49 + 2x)^2}{0.0150 - x} \approx \frac{x(1.49)^2}{0.0150} = 6.0 \cdot 10^{-8}$$

$$x = \frac{0.0150 \cdot 6.0 \cdot 10^{-8}}{(1.49)^2} = 4.05 \cdot 10^{-10}$$

Poiché $2 \cdot 4.05 \cdot 10^{-10} \ll 0.0150$ (e quindi anche di 1.49), l'approssimazione era pienamente legittima.

Sapendo che $[Ag^+] = 4.05 \cdot 10^{-10}$ M e $[Cl^-] = 8.0 \cdot 10^{-2}$ M, è possibile calcolare il quoziente di reazione per AgCl in modo da scoprire se avviene precipitazione:

$$[Ag^+][Cl^-] = 4.05 \cdot 10^{-10} \cdot 8.0 \cdot 10^{-2} = 3.24 \cdot 10^{-11}$$

Poiché il quoziente di reazione è inferiore al K_{ps} di AgCl ($1.56 \cdot 10^{-10}$),

AgCl non precipita.



10. a) Trovare il pH di una soluzione preparata sciogliendo 1.00 g di glicinamide cloridrato e 1.00 g di glicinamide, in 0.100 L di acqua. $M_w(\text{glicinamide}) = 74.081$, $M_w(\text{glicinamide cloridrato}) = 110.542$; $pK_a = 8.20$.

Per risolvere questo problema è sufficiente applicare l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} = 8.20 + \log \frac{\frac{1.00}{74.081}}{\frac{1.00}{110.542}} = 8.20 + \log \frac{110.542}{74.081} = 8.37$$

10. b) Quanti grammi di glicinamide dovrebbero essere aggiunti a 1.00 g di glicinamide cloridrato per dare 100 mL di una soluzione con un pH = 8.00?

Occorre nuovamente applicare l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

$$8.00 = 8.20 + \log \frac{\frac{x}{74.081}}{\frac{1.00}{110.542}} = 8.20 + \log \frac{110.542x}{74.081}$$

$$-0.20 = \log \frac{110.542x}{74.081} ; 10^{-0.20} = \frac{110.542x}{74.081} ; x = \frac{10^{-0.20} \cdot 74.081}{110.542} = 0.423 \text{ g di glicinamide}$$



10. c) Quale sarebbe il pH se la soluzione in a) fosse mescolata con 5.00 mL di HCl 0.100 M?

HCl trasforma una frazione di glicinamide in glicinamide cloridrato; occorre pertanto calcolare le nuove concentrazioni delle due specie e poi applicare l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\text{mol glicinamide iniziali: } \frac{1.00}{74.081} = 1.35 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{mol glicinamide cloridrato iniziali: } \frac{1.00}{110.542} = 9.05 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{mol di HCl aggiunte: } 5.00 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1 = 5.00 \cdot 10^{-4}$$

Quindi è facile calcolare le mol delle due specie dopo l'aggiunta di HCl:

$$\text{mol glicinamide finali: } 1.35 \cdot 10^{-2} - 5.00 \cdot 10^{-4} = 1.30 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{mol glicinamide cloridrato finali: } 9.05 \cdot 10^{-3} + 5.00 \cdot 10^{-4} = 9.55 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 8.20 + \log \frac{1.30 \cdot 10^{-2}}{9.55 \cdot 10^{-3}} = 8.33$$



10. d) Quale sarebbe il pH se la soluzione in c) fosse mescolata con 10.00 mL di NaOH 0.100 M?

NaOH trasforma una frazione di glicinamide cloridrato in glicinamide; occorre pertanto calcolare le nuove concentrazioni delle due specie e poi applicare l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

mol glicinamide iniziali: $1.30 \cdot 10^{-2}$

mol glicinamide cloridrato iniziali: $9.55 \cdot 10^{-3}$

mol di NaOH aggiunte: $10.00 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1 = 1.00 \cdot 10^{-3}$

Quindi è facile calcolare le mol delle due specie dopo l'aggiunta di NaOH:

mol glicinamide finali: $1.30 \cdot 10^{-2} + 1.00 \cdot 10^{-3} = 1.40 \cdot 10^{-2}$

mol glicinamide cloridrato finali: $9.55 \cdot 10^{-3} - 1.00 \cdot 10^{-3} = 8.55 \cdot 10^{-3}$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 8.20 + \log \frac{1.40 \cdot 10^{-2}}{8.55 \cdot 10^{-3}} = 8.41$$



10. e) Quale sarebbe il pH se la soluzione in a) fosse mescolata con 90.46 mL di NaOH 0.100 M? (questa è la quantità esatta di NaOH necessaria a neutralizzare la glicinamide cloridrato).

Le quantità di glicinamide e glicinamide cloridrato nella soluzione a) erano note:

$$\text{mol glicinamide iniziali: } \frac{1.00}{74.081} = 1.35 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{mol glicinamide cloridrato iniziali: } \frac{1.00}{110.542} = 9.05 \cdot 10^{-3}$$

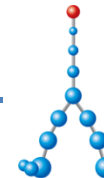
Il problema ci dice che la quantità di NaOH aggiunta neutralizza completamente la glicinamide cloridrato; pertanto l'unica specie rimasta è la glicinamide:

$$\text{mol glicinamide finali: } 1.35 \cdot 10^{-2} + 9.05 \cdot 10^{-3} = 2.255 \cdot 10^{-2}$$

Il volume finale di soluzione è pari al volume iniziale della soluzione a) (100 mL) più il volume di NaOH aggiunto (90.46 mL).

Quindi, indicando la glicinamide con il simbolo B:

$$[B] = 2.255 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1000}{190.46} = 0.118 \text{ M}$$



Si tratta quindi di calcolare il pH di una soluzione di base debole:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} ; \text{ponendo } [\text{OH}^-] = x$$

$$K_b = \frac{x^2}{(F_B - x)} ; x^2 + K_b x - F_B K_b = 0$$

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4F_B K_b}}{2} = \frac{-10^{-14+8.20} + \sqrt{(10^{-14+8.20})^2 + 4 \cdot 0.118 \cdot 10^{-14+8.20}}}{2} = 4.324 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 14 + \log(4.324 \cdot 10^{-4}) = 10.64$$



11. Quanti millilitri di HNO_3 0.246 M devono essere aggiunti a 213 mL di etilamina 0.00666 M (una base debole, $K_a = 2.31 \cdot 10^{-11}$) per dare un pH di 10.52?

Si indichi l'etilamina con il simbolo B, e i mL di HNO_3 da aggiungere siano l'incognita x .
L'aggiunta di HNO_3 , un acido forte, trasformerà un numero di moli di B pari alle moli di HNO_3 aggiunte nell'acido coniugato BH^+ .

mmol B iniziali: $0.00666 \cdot 213$

mmol HNO_3 aggiunte: $0.246x$

mmol B finali: $0.00666 \cdot 213 - 0.246x$

mmol BH^+ finali: $0.246x$

Per trovare x è sufficiente impostare l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} ; \text{pH} - \text{p}K_a = \log \frac{0.00666 \cdot 213 - 0.246x}{0.246x}$$

$$10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = \frac{0.00666 \cdot 213 - 0.246x}{0.246x} ; 0.246 \left(10^{10.52 + \log(2.31 \cdot 10^{-11})} + 1 \right) x = 0.00666 \cdot 213$$

$$x = \frac{0.00666 \cdot 213}{0.246 \left(10^{10.52 + \log(2.31 \cdot 10^{-11})} + 1 \right)} = 3.27$$

Per ottenere il tampone al pH desiderato è necessario aggiungere **3.27 mL** HNO_3 .



12. Calcolare il pH di una soluzione preparata sciogliendo 1.00 g di idrogenoftalato di potassio (KHP, $M_w = 204.221$) e 1.20 g di ftalato di sodio (Na_2P , $M_w = 210.094$) in 50.0 mL di acqua. $pK_1 = 2.95$; $pK_2 = 5.408$.

Osservando la formula bruta dei sali potassio idrogenoftalato (KHP) e sodio ftalato è evidente che l'acido ftalico è un acido diprotico, che è possibile indicare in simboli come H_2P . Dal momento che le specie utilizzate per preparare la soluzione sono rispettivamente HP^- e P^{2-} , è chiaro che la pK_a da utilizzare nell'impostare l'equazione di Henderson-Hasselbalch è la pK_2 , che si riferisce all'equilibrio di dissociazione



Pertanto il pH si calcola così:

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{P}^{2-}]}{[\text{HP}^-]} = 5.408 + \log \frac{\frac{1.20}{210.094}}{\frac{1.00}{204.221}} = 5.408 + \log \frac{1.20 \cdot 204.221}{210.094} = 5.47$$



13. Quanti millilitri di KOH 0.800 M dovrebbero essere aggiunti a 3.38 g di acido ossalico ($M_w = 90.035$) per dare un pH di 4.40, quando vengono diluiti a 500 mL? $pK_1 = 1.252$; $pK_2 = 4.266$.

L'acido ossalico è un acido diprotico, come è facile capire dal fatto che vengono forniti due valori di pK_a . Il pH del tampone desiderato è 4.40, che è molto più vicino alla seconda pK_a : questo indica che la coppia tampone da utilizzare è quella potassio monoidrogenoossalato/potassio ossalato, corrisponde all'equilibrio (indicando l'acido ossalico come H_2A):



Inizialmente si dispone di $\frac{3.38}{90.035}$ mol di acido ossalico. Occorrerà aggiungere una quantità di KOH sufficiente a deprotonare quantitativamente l'acido ossalico a potassio monoidrogenoossalato (KHA), e poi un ulteriore volume di KOH per convertire una quantità di potassio monoidrogenoossalato (KHA) a potassio ossalato (K_2A), in modo da ottenere il pH desiderato.

Ponendo x le mol di K_2A necessarie a ottenere un tampone a pH 4.40,

le mol KHA saranno $\frac{3.38}{90.035} - x$



Impostando l'equazione di Henderson-Hasselbalch si ottiene:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} ; 4.40 = 4.266 + \log \frac{x}{\frac{3.38}{90.035} - x}$$

$$0.134 = \log \frac{x}{\frac{3.38}{90.035} - x} ; 10^{0.134} = \frac{x}{\frac{3.38}{90.035} - x}$$

$$(1 + 10^{0.134})x = \frac{3.38}{90.035} \cdot 10^{0.134} ; x = \frac{3.38 \cdot 10^{0.134}}{90.035(1 + 10^{0.134})} = 2.1644 \cdot 10^{-2}$$

Per ottenere $2.1644 \cdot 10^{-2}$ di potassio ossalato a partire da $\frac{3.38}{90.035}$ moli di acido ossalico

sono necessarie $\frac{3.38}{90.035} + 2.1644 \cdot 10^{-2}$ moli di KOH solida, pari a

$$\frac{\frac{3.38}{90.035} + 2.1644 \cdot 10^{-2}}{0.800} \cdot 10^3 = 73.98 \text{ mL KOH } 0.800 \text{ M}$$



14. a) Due dei seguenti composti dovrebbero essere mescolati tra loro per ottenere un tampone a pH 7.45: H_3PO_4 (Mw = 98.00; 85% p/p; d = 1.685); NaH_2PO_4 (Mw = 119.98); Na_2HPO_4 (Mw = 141.96); Na_3PO_4 (Mw = 163.94). Quali sarebbero adatti? ($\text{p}K_1 = 2.148$; $\text{p}K_2 = 7.199$; $\text{p}K_3 = 12.15$).
b) Se si desidera preparare 1.00 L di tampone con una concentrazione totale di fosfato di 0.0500 M, quanti grammi di ciascuno dei due composti selezionati dovrebbero essere mescolati?

Poiché il pH del tampone desiderato è molto vicino a $\text{p}K_2$, corrispondente all'equilibrio



le specie da utilizzare per preparare il tampone sarebbero NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 .

Se la concentrazione totale di fosfato deve essere 0.0500 M, in 1.00 L di tampone servono 0.0500 mol di fosfato totale.

Ponendo $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = x$, dall'equazione di Henderson-Hasselbalch si trova:

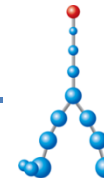
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{x}{0.0500 - x} ; 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = \frac{x}{0.0500 - x}$$

$$(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a})x = 0.0500 \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$$

$$x = \frac{0.0500 \cdot 10^{7.45 - 7.199}}{1 + 10^{7.45 - 7.199}} = 3.203 \cdot 10^{-2}$$

Quindi occorre mescolare $3.203 \cdot 10^{-2} \cdot 141.96 = 4.55 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$

e $(0.0500 - 3.203 \cdot 10^{-2}) \cdot 119.98 = 2.16 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$



15. a) Quanti grammi di NaHCO_3 ($M_w = 84.007$) devono essere aggiunti a 4.00 g di K_2CO_3 ($M_w = 138.206$) in 500 mL di acqua per avere un pH di 10.80 ($pK_1 = 6.352$; $pK_2 = 10.329$)?
b) Quale sarà il pH se 100 mL di HCl 0.100 M vengono aggiunti alla soluzione a)?
c) quanti mL di HNO_3 0.320 M dovrebbero essere aggiunti a 4.00 g di K_2CO_3 in 250 mL per dare un pH di 10.00?

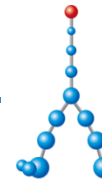
a) Poiché il pH del tampone desiderato è molto vicino a pK_2 , l'equilibrio coinvolto è



ponendo i grammi di NaHCO_3 da aggiungere pari a x , si ottiene:

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} ; 10.80 - 10.329 = \log \frac{\frac{4.00}{138.206}}{\frac{x}{84.007}}$$

$$10^{0.471} = \frac{4.00 \cdot 84.007}{138.206x} ; x = \frac{4.00 \cdot 84.007}{138.206 \cdot 10^{0.471}} = 0.822 \text{ g NaHCO}_3$$



$$\text{b) mol CO}_3^{2-} \text{ iniziali: } \frac{4.00}{138.206} = 2.8942 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{mol HCO}_3^- \text{ iniziali: } \frac{0.822}{84.007} = 9.7849 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{mol HCl aggiunte: } 0.1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 0.0100$$

L'aggiunta di HCl trasforma $0.0100 \text{ mol CO}_3^{2-}$ in HCO_3^- ; le moli delle due specie dopo l'aggiunta diventando quindi:

$$\text{mol CO}_3^{2-} \text{ finali: } 2.8942 \cdot 10^{-2} - 0.0100 = 1.8942 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{mol HCO}_3^- \text{ finali: } 9.7849 \cdot 10^{-3} + 0.0100 = 1.9785 \cdot 10^{-2}$$

Il pH dopo l'aggiunta diventa:

$$\text{pH} = 10.329 + \log \frac{1.8942 \cdot 10^{-2}}{1.9785 \cdot 10^{-2}} = 10.31$$



c) L'aggiunta di HNO_3 trasforma una frazione di ioni CO_3^{2-} in HCO_3^- ; per avere pH 10.00 partendo da

$\frac{4.00}{138.206} = 2.8942 \cdot 10^{-2}$ mol CO_3^{2-} devono formarsi x mol HCO_3^- ; impostando l'equazione di

Henderson–Hasselbach si ottiene:

$$10.00 = 10.329 + \log \frac{2.8942 \cdot 10^{-2} - x}{x} ; 10^{-0.329} = \frac{2.8942 \cdot 10^{-2} - x}{x}$$

$$(1 + 10^{-0.329})x = 2.8942 \cdot 10^{-2} ; x = \frac{2.8942 \cdot 10^{-2}}{1 + 10^{-0.329}} = 1.9705 \cdot 10^{-2}$$

Per ottenere pH 10.00 occorre quindi aggiungere $1.9705 \cdot 10^{-2}$ mol HNO_3 , contenute in

$$\frac{1.9705 \cdot 10^{-2}}{0.320} \cdot 10^3 = \mathbf{61.58 \text{ mL HNO}_3 \text{ 0.320 M}}$$