

ANALISI DEI MEDICINALI I

modulo 1

Esercizi svolti

ESERCIZIO 1

A 25.0 mL di una soluzione 0.300 M di BaCl_2 sono addizionati 30.0 mL di una soluzione 0.200 M di Na_2CrO_4 . Sapendo che BaCrO_4 è un sale poco solubile ($K_{PS} = 2.4 \times 10^{-10}$), trovare quanti grammi di BaCrO_4 precipitano e quali sono le concentrazioni che rimangono in soluzione rispettivamente di ioni Ba^{2+} e CrO_4^{2-} .

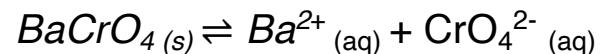
$$K_{PS} \text{ BaCrO}_4 2.4 \times 10^{-10}$$

$$\text{PM BaCrO}_4 253.37 \text{ g/mol}$$

Svolgimento

BaCl_2 0.3 M 25 mL

Na_2CrO_4 0.2 M 30 mL



Calcolo il n° moli di Ba^{2+} e CrO_4^{2-} per individuare la specie in difetto

$$n \text{ mol} = M * V = \frac{\text{mol}}{\text{L}} * L$$

$$n^{\circ} \text{ mol } \text{Ba}^{2+} = \frac{0.3 \text{ mol}}{\text{L}} * 25 * 10^{-3} \text{ L} = 7.5 * 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{ mol } \text{CrO}_4^{2-} = \frac{0.2 \text{ mol}}{\text{L}} * 30 * 10^{-3} \text{ L} = 6.0 * 10^{-3} \text{ mol}$$

$6.0 * 10^{-3} \text{ mol} < 7.5 * 10^{-3} \text{ mol}$ quindi il n° di moli di CrO_4^{2-} è inferiore a quello di Ba^{2+} , di conseguenza si formerà un numero di moli di BaCrO_4 pari al numero di moli di reagente limitante ovvero CrO_4^{2-}

Assumendo che BaCrO_4 precipiti quantitativamente

$$n^{\circ} \text{ mol } \text{BaCrO}_4 = n^{\circ} \text{ mol } \text{CrO}_4^{2-}$$

Calcolo g di BaCrO₄ che precipitano

$$g = n^{\circ} \text{ mol} * \text{PM} = \text{mol} * \frac{g}{\text{mol}} = 5 * 10^{-3} \text{ mol} * 253.37 \frac{g}{\text{mol}} = 1.52 \text{ g}$$

Calcolo [Ba²⁺]_{aq}

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{n^{\circ} \text{ mol}}{V} = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

n° mol Ba²⁺ in eccesso = 7.5 * 10⁻³ (mol iniziali) - 6.0 * 10⁻³ (mol che reagiscono con il CrO₄²⁻) = 1.5 * 10⁻³ mol

V totale della soluzione = 25 * 10⁻³ L + 30 * 10⁻³ L = 55 * 10⁻³ L

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.5 * 10^{-3} \text{ mol}}{55 * 10^{-3} \text{ L}} = 0.0273 \text{ M}$$

Calcolo [CrO₄²⁻]_{aq}

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{2.4 * 10^{-10}}{0.0273 \text{ M}} = 8.80 * 10^{-9} \text{ M}$$

ESERCIZIO 2

a) Calcolare la solubilità in g/L dell'idrossido ferrico sapendo che il suo K_{ps} è $1.1 * 10^{-36}$.

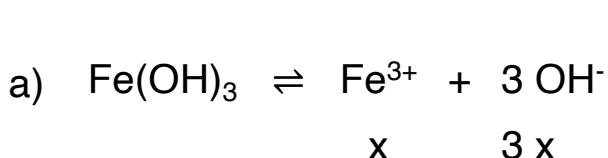
Pesi atomici: ferro, 55.847; ossigeno, 15.9994; idrogeno, 1.0097.

b) Calcolare a quale pH inizia la precipitazione dell'idrossido ferrico da una soluzione $2.50 * 10^{-2}$ M di FeCl_3 .

Svolgimento

s Fe(OH)_3 g/L

$$K_{ps} \text{ Fe(OH)}_3 = 1.1 * 10^{-36}$$



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

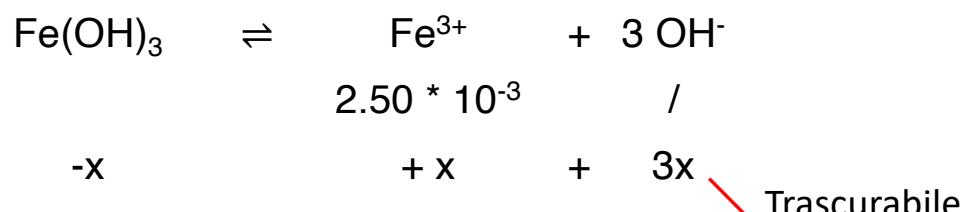
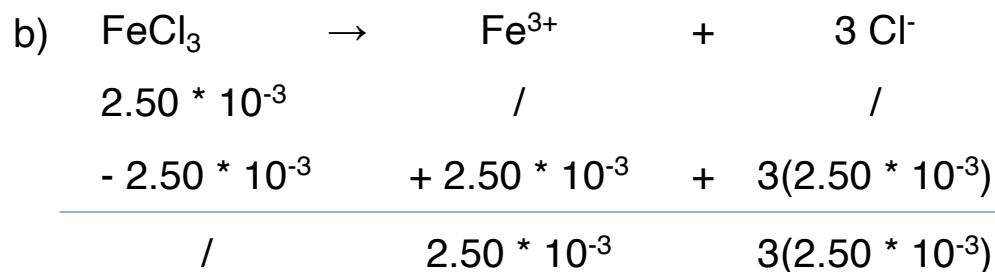
$$K_{ps} = x * (3x)^3 = 27x^4$$

$$x = s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1.1 * 10^{-36}}{27}} = 4.49 * 10^{-10} \text{ M}$$

$$= 4.49 * 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Calcolo g Fe(OH)₃ sciolti in 1 L

$$g = \text{mol} * \text{PM Fe(OH)}_3 = 4.49 * 10^{-10} \text{ mol} * 106.867 \text{ g/mol} = 4.80 * 10^{-8} \text{ g in 1 L}$$



Trascurabile

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = (2.50 * 10^{-3} + x) (3x)^3$$

$$K_{ps} = 2.50 * 10^{-3} * [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{2.50 * 10^{-3}}} = \sqrt[3]{\frac{1.1 * 10^{-36}}{2.50 * 10^{-3}}} = 3.53 * 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 3.53 * 10^{-12} = 11.45$$

$$\text{pH} = 14 - 11.45 = 2.55$$

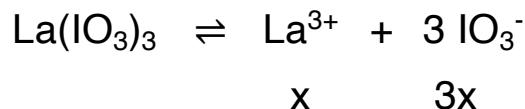
ESERCIZIO 3

Quanti grammi di iodato di lantanio (III) si scioglieranno in 250.0 mL di acqua? E in 250 mL di iodato di litio 0.050 M?

(K_{ps} : $1.0 \cdot 10^{-11}$. Pesi atomici: ossigeno, 15.9994; iodio, 126.9045; lantanio, 138.9055).

Svolgimento

a) Solubilità (s) in g di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ in 250 mL H_2O



$$K_{ps} = [\text{La}^{3+}] [\text{IO}_3^-]^3 = x * (3x)^3 = 27x^4$$

$$x = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1.0 \cdot 10^{-11}}{27}} = 7.80 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 7.80 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

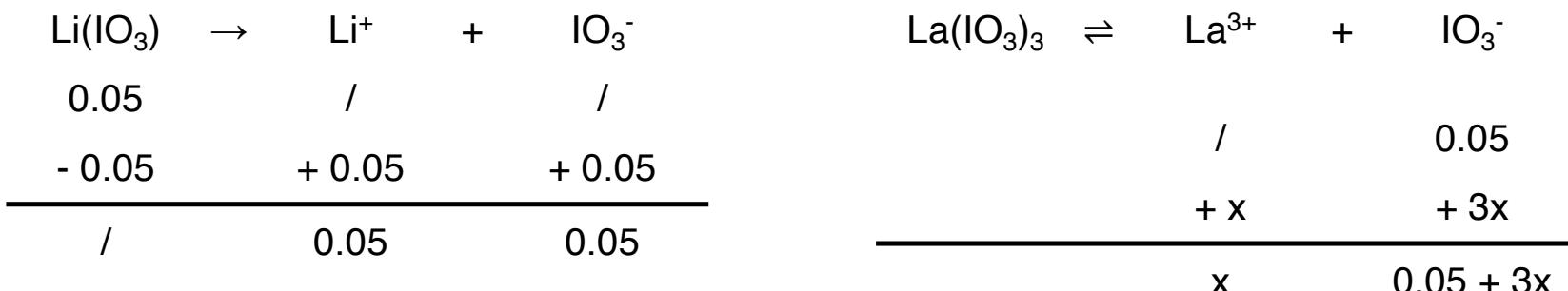
Calcolo il n° di mol in 250 mL ovvero 0.25 L

$$7.80 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 0.25 \text{ L} = 1.95 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Calcolo del n° di g di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ disciolti in 250 mL

$$g = \text{mol} * \text{PM La}(\text{IO}_3)_3 = \text{mol} * \frac{g}{\text{mol}} = 1.95 \times 10^{-4} \text{ mol} * 663.6135 \text{ g/mol} = 0.139 \text{ g}$$

b) Solubilità (s) di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ in presenza di $\text{Li}(\text{IO}_3)$ 0.05 M



$$K_{ps} = [\text{La}^{3+}] [\text{IO}_3] = x * (0.05 + 3x)^3 = x * (0.05)^3$$

Trascuribile

$$x = s = \frac{K_{ps}}{(0.05)^3} = \frac{1.0 * 10^{-11} \text{ mol}}{(0.05)^3} = 8.0 * 10^{-8}$$

Calcolo n° mol in 0.25 L

$$n^{\circ} \text{ mol} = M * V = \frac{\text{mol}}{\text{L}} * \text{L} = 8.0 * 10^{-8} \text{ mol/L} * 0.25 \text{ L} = 2 * 10^{-8} \text{ mol}$$

$$g = \text{mol} * \text{PM} = 2 * 10^{-8} \text{ mol} * 663.6135 \text{ g/mol} = 1.33 * 10^{-5} \text{ g}$$

ESERCIZIO 4

Calcolare il K_{ps} del fosfato di calcio tribasico, sapendo che la sua solubilità in acqua è di $2.14 \cdot 10^{-6}$ M. Qual è la solubilità del fosfato di calcio tribasico in una soluzione di sodio fosfato tribasico 1.0 M?

Svolgimento

a) Calcolo del valore di K_{ps} del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

$$s \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2.14 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 * (2x)^2$$

$$K_{ps} = (3 * 2.14 * 10^{-6})^3 * (2 * 2.14 * 10^{-6})^2 = 4.85 * 10^{-27}$$

b) Calcolo della solubilità (s) del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in presenza di Na_3PO_4 1.0 M



$$3 * 1 \text{ M} \quad 1 \text{ M}$$



$$/ \qquad \qquad \qquad 1$$

$$+ 3x \qquad \qquad + 2x$$

$$3x \qquad \qquad 1 + 2x$$

Trascurabile

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 * (1 + 2x)^2 = 27x^3 * (1 + \cancel{(2x)})^2 = 27x^3 * 1 = 27x^3$$

$$x = \sqrt[3]{K_{ps}/27} = \sqrt[3]{4.85 * 10^{-27}} / 27 = 1.69 * 10^{-9} / 3$$

$$s = \frac{x}{3} = \frac{1.69 * 10^{-9}}{3} = 5.64 * 10^{-10} \text{ M}$$

ESERCIZIO 5

Ad una soluzione preparata sciogliendo 0.386 g di NaI in 100.0 mL di acqua vengono aggiunti 14.0 mL di una soluzione di AgNO₃ 0.200 M. Quanti grammi di AgI precipitano? Calcolare la concentrazione di ione ioduro e argento che rimangono in soluzione.

$$PA(Ag) = 107.8682; PA(Na) = 22.9898; PA(I) = 126.9045; K_{ps} (AgI) = 8.3 \cdot 10^{-17}$$

Svolgimento

NaI 0.386 g in 100 mL H₂O

AgNO₃ 0.2 M 15 mL

Calcolo g AgI che precipitano



$$n^{\circ} \text{ mol } \text{Ag}^+ = M * V = 0.2 \text{ mol/L} * 14 * 10^{-3} \text{ L} = 0.0028 \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{ mol } \text{I}^- = \frac{g}{PM} = g * \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 0.386 \text{ g} * \frac{1}{189.39} \text{ mol/g} = 2.575 * 10^{-5} \text{ mol}$$

$0.002575 \text{ mol} < 0.0028 \text{ mol}$ $n^{\circ} \text{ mol } \text{I}^-$ in difetto rispetto a quelle di Ag^+

Supponendo che AgI precipiti quantitativamente

$$n^{\circ} \text{ mol di } \text{AgI} = n^{\circ} \text{ mol } \text{I}^-$$

Calcolo i g di AgI che precipitano

$$g = n^{\circ} \text{ mol} * PM = 0.002575 \text{ mol} * 234.77 \text{ g/mol} = 0.605 \text{ g di AgI}$$

Calcolo $[Ag^+]_{aq}$

$$n^o \text{ mol } Ag^+ - n^o \text{ mol } I^- = 0.0028 \text{ mol} - 0.002575 \text{ mol} = 0.000225 \text{ mol}$$

$$[Ag^+] = \frac{n^o \text{ mol}}{V} = \frac{0.000225 \text{ mol}}{(100+14)*10^{-3} \text{ L}} = 1.972 * 10^{-3} \text{ M}$$

Calcolo $[I^-]_{aq}$

$$K_{ps} = [Ag^+] [I^-]$$

$$[I^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = \frac{8.3 * 10^{-17}}{1.972 * 10^{-3} \text{ M}} = 4.2 * 10^{-14} \text{ M}$$

ESERCIZIO 6

Una soluzione contiene ioni Ba^{2+} alla concentrazione 0.1M, nella soluzione si introduce CO_2 0.1M.

- A quale pH inizia a precipitare BaCO_3 ? ($K_{\text{ps}} = 7 * 10^{-9}$)
- Qual è la concentrazione residua del Ba^{2+} se la soluzione è portata a pH 6.5?

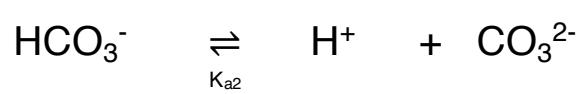
$$K_1 = 4.30 * 10^{-7} \quad K_2 = 5.61 * 10^{-11}$$

Svolgimento

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.1 \text{ M} \quad \text{CO}_2 = 0.1 \text{ M} \quad K_{\text{ps}} \text{ BaCO}_3 = 7 * 10^{-9}$$

Calcolo pH precipitazione BaCO_3





$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.61 * 10^{-11} \text{ M}$$



$$K_{a1} * K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} * K_{a2} * [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]}}$$

Calcolo $[\text{CO}_3^{2-}]$ mediante K_{ps}

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{7 * 10^{-9}}{0.1 \text{ M}} = 7.0 * 10^{-8} \text{ M}$$

Sostituiamo i valori nella formula per il calcolo di $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{4.30 * 10^{-7} * 5.61 * 10^{-11} * 0.1 \text{ M}}{7.0 * 10^{-8} \text{ M}}} = 5.87 * 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 5.87 \times 10^{-6} \text{ M} = 5.23$$

Calcolo $[\text{Ba}^{2+}]$ a pH 6.5

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6.5} = 3.16 \times 10^{-7}$$

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{K_{a1} * K_{a2} * \text{H}_2\text{CO}_3}{[\text{H}^+]^2} = \frac{4.30 \times 10^{-5} * 5.61 \times 10^{-11} * 0.1 \text{ M}}{(3.16 \times 10^{-7})^2} = 2.41 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{7 \times 10^{-9}}{2.41 \times 10^{-5}} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ESERCIZIO 7

Sapendo che per Li_2CO_3 $K_{ps} = 1.7 \times 10^{-3}$, calcolare quanti grammi di Na_2CO_3 bisogna addizionare a 850 mL di soluzione satura di Li_2CO_3 per far sì che la concentrazione dello ione Li^+ diventi uguale a 0.15 M. Si assuma che l'aggiunta di sale solido non determini variazioni di volume.

Svolgimento



$$850 \text{ mL Li}_2\text{CO}_3 \quad K_{ps} = [\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = 1.7 * 10^{-3}$$

$$[\text{Li}^+] = 0.15 \text{ M} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Li}^+]^2} = \frac{1.7 * 10^{-3}}{(0.15 \text{ M})^2} = 0.076 \text{ M}$$

Calcolo $[\text{CO}_3^{2-}]$ iniziale data dalla dissociazione di Li_2CO_3

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.7 * 10^{-3}}{4}} = 0.075 \text{ M} \text{ essendo la stechiometria del sale 2:1}$$

Calcolo Na_2CO_3 da aggiungere

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{totale}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{iniziale}} = 0.076 \text{ M} - 0.075 \text{ M} = 0.001 \text{ M}$$

Calcolo il n° di moli di Na_2CO_3 da aggiungere

$$\text{n° mol} = \text{M} * \text{V} = 0.001 \text{ mol/L} * 0.85 \text{ L} = 8.5 * 10^{-4} \text{ mol}$$

Calcolo i g di Na_2CO_3 da aggiungere

$$\text{g} = \text{mol} * \text{PM} = 8.5 * 10^{-4} \text{ mol} * 105.99 \text{ g/mol} = 0.09 \text{ g}$$

ESERCIZIO 8

Calcolare la solubilità molare di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in una soluzione 0.0750 M di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sapendo che la K_{ps} di $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 4.68 \times 10^{-6}$

Svolgimento

s $\text{Ca}(\text{OH})_2$



$\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.075 M

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 4.68 \times 10^{-6}$$

| | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------------|------------------|-----|---------------------|--------------------------|----------------------|------------------|-----|------------------|
| $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | \rightarrow | Ba^{2+} | $+$ | 2OH^- | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | \rightleftharpoons | Ca^{2+} | $+$ | 2OH^- |
| 0.075 | | / | | / | / | | / | | 2×0.075 |
| - 0.075 | | $+ 0.075$ | | $+(2 \times 0.075)$ | - x | | $+ x$ | | $+ 2x$ |

$$\frac{0.075}{2 (0.075)} \quad \frac{x}{2x + 0.15}$$

Trascurabile

$$K_{\text{ps}} = x \times (2x + 0.15 \text{ M})^2$$

$$4.68 \times 10^{-6} = x \times 0.0225$$

$$s = x = \frac{4.68 \times 10^{-6}}{0.0225} = 2.08 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ESERCIZIO 9

Un litro di soluzione contiene CaCl_2 0.1M e KI 0.1M. Sapendo che $K_{\text{ps}} \text{ PbCl}_2 = 1.70 * 10^{-5}$ e $K_{\text{ps}} \text{ PbI}_2 = 7.90 * 10^{-9}$ calcolare quanti mL di una soluzione contenente Pb 0.0025 M si devono aggiungere per iniziare la precipitazione dell'alogenuro di Pb^{2+} meno solubile. È possibile separare quantitativamente i due anioni considerando completa la precipitazione quando la concentrazione di anione meno solubile è inferiore a $1 * 10^{-5}$ M?

Svolgimento



$$V_{\text{iniziale}} = 1 \text{L}$$



Entrambi i sali presentano stechiometria 1:2

Per cui è possibile confrontare i valori di K_{ps} dei due sali per stabilire chi sia il meno solubile

$1.70 * 10^{-5} > 7.90 * 10^{-9}$ ne consegue che PbI_2 è il sale meno solubile

Calcolo $[Pb^{2+}]$ per far sì che abbia inizio la precipitazione del sale meno solubile

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[I^-]^2} = \frac{7.90 * 10^{-9}}{0.1^2} = 7.90 * 10^{-7} M$$

Calcolo mL della soluzione di Pb^{2+} 0.0025 M utili alla precipitazione del sale meno solubile

$$V_i * C_i = V_f * C_f \quad x = \text{mL da aggiungere}$$

$$x * 0.0025 M = (1L + x) * 7.90 * 10^{-7} M$$

$$0.0025 * x = 7.90 * 10^{-7} \text{ mol} + 7.90 * 10^{-7} * x$$

$$x(0.0025 M - 7.90 * 10^{-7} M) = 7.90 * 10^{-7} \text{ mol}$$

$$x = \frac{K_{ps}}{[I^-]^2} = \frac{7.90 * 10^{-7} \text{ mol}}{0.0025 \text{ mol/L} - 7.90 * 10^{-7} M} = 0.316 * 10^{-3} L = 0.316 \text{ mL}$$

Trascurabile

Calcolo $[Pb^{2+}]$ per l'inizio della precipitazione di $PbCl_2$

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]^2} = \frac{1.70 * 10^{-5}}{(0.2 \text{ M})^2} = 4.25 * 10^{-4} \text{ M}$$

Calcolo $[I^-]$ al momento della precipitazione di $PbCl_2$

$$[I^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7.90 * 10^{-9}}{4.25 * 10^{-4}}} = 4.0 * 10^{-3} \text{ M}$$

Poiché $4.0 * 10^{-3} \text{ M} > 1.0 * 10^{-5}$ non è possibile separare quantitativamente i due alogenuri

ESERCIZIO 10

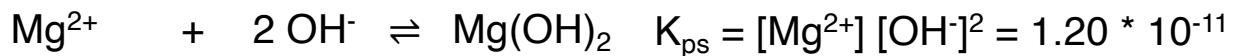
Una soluzione contiene $Mg_3(PO_4)_2$ 0.08 M e $FeCl_2$ 0.15 M. Calcolare i pH in corrispondenza dei quali inizia la precipitazione di $Mg(OH)_2$ e $Fe(OH)_2$ sapendo che K_{ps} di $Mg(OH)_2$ è $1.20 * 10^{-11}$ mentre K_{ps} $Fe(OH)_2$ è $1.64 * 10^{-14}$. Valutare se è possibile separarli quantitativamente considerando completa la precipitazione quando la concentrazione del catione formante l'idrossido meno solubile è inferiore a $1.0 * 10^{-5}$

Svolgimento

$Mg_3(PO_4)_2$ 0.08 M



$FeCl_2$ 0.15 M



Calcolo pH precipitazione dei due idrossidi

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.20 * 10^{-11}}{3 * 0.08 \text{ M}}} = \sqrt{\frac{1.20 * 10^{-11}}{0.24 \text{ M}}} = 7.07 * 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log \text{OH}^- = -\log(7.07 * 10^{-6}) = 5.05$$

$$\text{pH} = 14 - 5.05 = 8.95$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Fe}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.64 * 10^{-14}}{0.15 \text{ M}}} = 3.31 * 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log \text{OH}^- = -\log(3.31 * 10^{-7}) = 6.48$$

$$\text{pH} = 14 - 6.48 = 7.52$$

Valutare quale tra i due idrossidi sia quello meno solubile. Gli idrossidi hanno la stessa stechiometria quindi è possibile confrontare i valori di K_{ps}

$1.64 * 10^{-14} < 1.20 * 10^{-11}$ Fe(OH)_2 è la specie meno solubile

Calcolo la concentrazione di Fe^{2+} al momento dell'inizio della precipitazione dell'idrossido più solubile

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{OH}^-]^2} \quad [\text{OH}^-] \text{ necessario alla precipitazione di } \text{Mg}(\text{OH})_2$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1.64 * 10^{-14}}{(7.07 * 10^{-6} \text{ M})^2} = 3.28 * 10^{-4} \text{ M}$$

Poiché $3.28 * 10^{-4} \text{ M} > 1.0 * 10^{-5} \text{ M}$ non è possibile separare i due idrossidi

ESERCIZIO 11

E' possibile separare quantitativamente come solfuri da una soluzione che sia 0.1 M i cationi Cd²⁺ e Ti⁺? Calcolare il valore di pH richiesto per avere la separazione dei due sali di una soluzione satura di H₂S (0.1 M)?

$$K_{ps} \text{ CdS} = 2 * 10^{-27}$$

$$K_{ps} \text{ Ti}_2\text{S} = 6 * 10^{-22}$$

$$K_1 = 9.6 * 10^{-8}$$

$$K_2 = 1.3 * 10^{-15}$$

Svolgimento



Si valuta quale dei due sali sia il meno solubile. In questo caso, essendo la stechiometria dei sali differente, bisogna calcolare la solubilità o la concentrazione di S²⁻ necessaria alla precipitazione dei due sali.

$$[S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Cd^{2+}]} = \frac{2.0 * 10^{-27}}{0.1 M} = 2.0 * 10^{-26} M$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Ti^{+}]^2} = \frac{6.0 * 10^{-22}}{(0.1 M)^2} = 6.0 * 10^{-20} M$$

$2.0 * 10^{-26} M < 6.0 * 10^{-20} M$ quindi essendo necessaria una minore concentrazione di S^{2-} per far precipitare il CdS questo sarà il sale meno solubile.

Valuto se è possibile effettuare la precipitazione quantitativa dei due sali.

Calcolo la $[Cd^{2+}]$ al momento della precipitazione del sale più solubile

$$[Cd^{2+}] = \frac{2.0 * 10^{-27}}{6.0 * 10^{-20}} = 0.33 * 10^{-7} M \quad \text{essendo questo valore inferiore a } 1 * 10^{-5} \text{ possiamo separare quantitativamente i due sali}$$

In alternativa

Calcolo la $[S^{2-}]$ quando la precipitazione del sale meno solubile è da considerarsi quantitativa ovvero quando $[Cd^{2+}] = 1 * 10^{-5}$

$$[S^{2-}] = \frac{2.0 * 10^{-27}}{1.0 * 10^{-5} M} = 2.0 * 10^{-22} M \quad \text{essendo } 2 * 10^{-22} < 6 * 10^{-20} M \text{ possiamo separare quantitativamente i due sali}$$

Calcolo il pH alla fine della precipitazione del CdS



$$K_1 * K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.2 * 10^{-22}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 * K_2 * [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.2 * 10^{-22} * 0.1 \text{ M}}{2 * 10^{-26}}} = 24.49 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 24.49 = 1.39$$

Calcolo pH di inizio precipitazione del Ti_2S

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 * K_2 * [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.2 * 10^{-22} * 0.1 \text{ M}}{6 * 10^{-20}}} = 0.014 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 0.014 = 1.84$$

ESERCIZIO 12

Unendo 50 mL di una soluzione di Ag_2SO_4 1.80×10^{-2} M 50 mL di BaCl_2 2.50×10^{-2} M precipiteranno AgCl e/o BaSO_4 ? In caso di precipitazione calcolare le concentrazioni ioniche residue in soluzione.

Per BaSO_4 $K_{ps} = 1.08 \times 10^{-10}$

Per AgCl $K_{ps} = 1.56 \times 10^{-10}$

Svolgimento



Calcolo la concentrazione di ogni ione

$$C_f = \frac{V_i * C_i}{V_f}$$

$$[Ag^+] = \frac{2 * (1.80 * 10^{-2}) * 50 \text{ mL}}{(50 \text{ mL} + 50 \text{ mL})} = 1.8 * 10^{-2} \text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{(1.80 * 10^{-2}) * 50 \text{ mL}}{(50 \text{ mL} + 50 \text{ mL})} = 0.9 * 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{(2.50 * 10^{-2}) * 50 \text{ mL}}{(50 \text{ mL} + 50 \text{ mL})} = 1.25 * 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Cl^-] = \frac{2 * (2.50 * 10^{-2}) * 50 \text{ mL}}{(50 \text{ mL} + 50 \text{ mL})} = 2.5 * 10^{-2} \text{ M}$$

Calcolo il quoziente di solubilità dei due sali e confronto i valori di Q con i valori di K_{ps}

$$Q = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = (1.25 * 10^{-2}) (0.9 * 10^{-2}) = 4.50 * 10^{-4} \gg 1.08 * 10^{-10}$$

$$Q = [Ag^+] [Cl^-] = (1.8 * 10^{-2}) (2.5 * 10^{-2}) = 1.12 * 10^{-4} \gg 1.56 * 10^{-10}$$

I due sali non precipitano

Calcolo la concentrazione di ioni residue



$$[\text{Cl}^-]_{\text{in eccesso}} = [\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+] = 2.5 * 10^{-2} - 1.8 * 10^{-2} = 7.0 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.56 * 10^{-10}}{7.0 * 10^{-3}} = 2.23 * 10^{-8} \text{ M}$$



$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{in eccesso}} = [\text{Ba}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}] = 1.25 * 10^{-2} - 0.9 * 10^{-2} = 3.5 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1.08 * 10^{-10}}{3.5 * 10^{-3}} = 3.09 * 10^{-8} \text{ M}$$

Per entrambi i sali trascuriamo le concentrazioni di $[\text{Cl}^-]$ e $[\text{Ba}^{2+}]$ derivanti dalla dissociazione dei due sali

ESERCIZIO 13

Calcolare il pH di una soluzione preparata addizionando 200 mL di una soluzione 0.300 M di acido acetico ($K_a = 1.76 \times 10^{-5}$) a 150.0 mL di una soluzione 0.600 M del suo sale sodico. Come varia il pH per aggiunta di 2.0 mL di NaOH 1 M?

Svolgimento

200 mL CH_3COOH 0.3 M



150 mL CH_3COONa 0.6 M

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(1.76 \times 10^{-5}) = 4.74$$

Trasformiamo le concentrazioni in numero di moli

$$\text{n}^\circ \text{ mol} = \text{M} * \text{V}$$

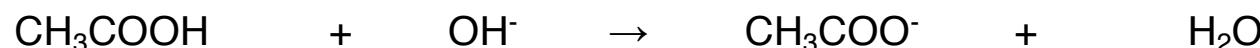
$$n^{\circ} \text{ mol CH}_3\text{COOH} = 0.3 \text{ mol/L} * 0.2 \text{ L} = 0.06 \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{ mol CH}_3\text{COO}^- = 0.6 \text{ mol/L} * 0.15 \text{ L} = 0.09 \text{ mol}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.09 \text{ mol}}{0.06 \text{ mol}} = 4.74 + 0.176 = 4.916$$

Calcolo variazione di pH dopo l'aggiunta di 2.0 mL di NaOH 1M

$$n^{\circ} \text{ mol NaOH} = M * V = 1 \text{ M} * 2.0 * 10^{-3} \text{ L} = 0.002 \text{ mol}$$



moli iniziali

$$\begin{array}{ccc} 0.06 & 0.002 & 0.09 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} -0.002 & -0.002 & +0.002 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} 0.058 & / & 0.092 \end{array}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.092 \text{ mol}}{0.058 \text{ mol}} = 4.74 + \log 1.586 = 4.74 + 0.20 = 4.94$$

Calcolo la variazione di pH

$$\Delta_{\text{pH}} = \text{pH}_{\text{finale}} - \text{pH}_{\text{iniziale}} = 4.94 - 4.93 = 0.02$$

ESERCIZIO 14

Calcolare il pH di una soluzione preparata da 0.800 L di acido acetico 0.250 M e 0.100 L NaOH 1.00 M. Calcolare di quanto varia il pH in seguito all'aggiunta di 3.00 mL HCl 1.00 M a 100.0 mL di soluzione tampone. La K_a dell'acido acetico è 1.76×10^{-5} .

Svolgimento

0.8 L CH₃COOH 0.25 M



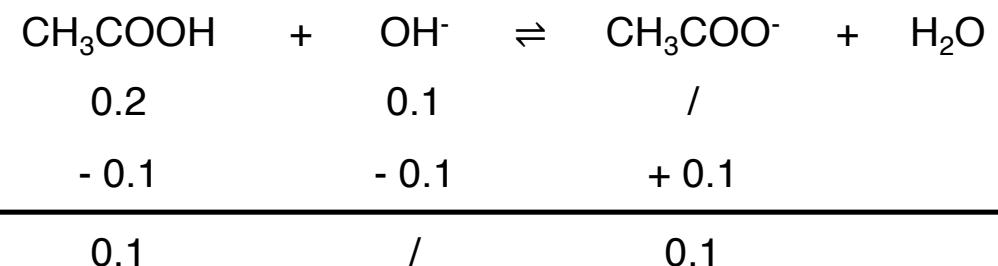
0.1 L NaOH 1.0 M



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$n^{\circ} \text{ mol NaOH} = M \cdot V = 0.1 \text{ L} \cdot 1 \text{ M} = 0.1 \text{ mol}$$

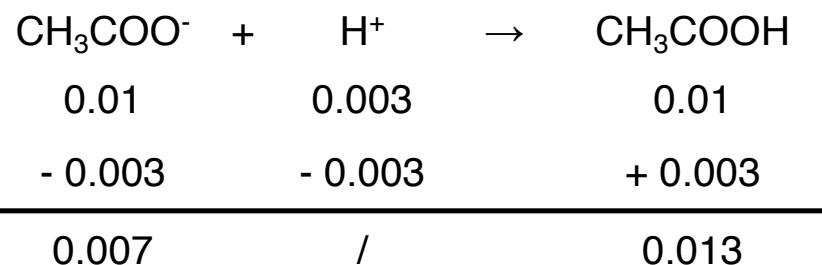
$$n^{\circ} \text{ mol CH}_3\text{COOH} = M \cdot V = 0.25 \text{ L} \cdot 0.8 \text{ M} = 0.2 \text{ mol}$$



$$\text{pH} = \log 1.76 \cdot 10^{-5} + \log \frac{\text{CH}_3\text{COO}^-}{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4.74 + \log \frac{0.1}{0.1} = 4.74$$

Calcolo variazione di pH a seguito dell'aggiunta di 3.0 mL di HCl 1M

$$n^{\circ} \text{ mol HCl} = M \cdot V = 1\text{M} \cdot 0.003 \text{ L} = 0.003 \text{ mol}$$



$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.007 \text{ mol}}{0.013 \text{ mol}} = 4.74 + \log 0.538 = 4.74 - 0.27 = 4.47$$

Calcolo la variazione di pH

$$\Delta_{\text{pH}} = \text{pH}_{\text{finale}} - \text{pH}_{\text{iniziale}} = 4.47 - 4.74 = -0.27$$

ESERCIZIO 15

Disponete di 250.0 mL di una soluzione tampone 1.20 M ammoniaca/cloruro di ammonio; il rapporto tra le concentrazioni di ammoniaca e cloruro di ammonio è 2:1. Che pH ha la soluzione? Come varia il pH della soluzione per aggiunta di 55.0 mL NaOH 2.00 N?
(ammoniaca, $K_b = 1.79 \times 10^{-5}$)

Svolgimento

V_{TOT} 250 mL

$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 1.20 M in rapporto 2:1

Calcolo pH della soluzione calcolando le concentrazioni di NH_3 e NH_4Cl

$$2 + 1 = 3 \quad \frac{1.20 \text{ M}}{3} = 0.40 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 2 * 0.40 \text{ M} = 0.80 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1 * 0.40 \text{ M} = 0.40 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 * 10^{-14}}{1.79 * 10^{-5}} = 0.559 * 10^{-9}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{p}K_a + \log \frac{0.80}{0.40} = 9.55$$

$$\text{p}K_a = -\log 0.559 * 10^{-9} = 9.25$$

Calcolo pH dopo aggiunta di 55 mL di NaOH 2 N



$$n^{\circ} \text{ mol OH}^- = \frac{2 \text{ mol}}{\text{L}} * 55 * 10^{-3} \text{ L} = 0.11 \text{ mol}$$

| | | | | | | |
|-----------------|-----|---------------|---------------|---------------|-----|----------------------|
| NH_4^+ | $+$ | OH^- | \rightarrow | NH_3 | $+$ | H_2O |
| 0.1 | | 0.11 | | 0.2 | | |
| - 0.1 | | - 0.1 | | + 0.1 | | |
| / | | 0.01 | | 0.3 | | |

$$n^{\circ} \text{ mol NH}_3 = \frac{0.8 \text{ mol}}{\text{L}} * 0.25 \text{ L} = 0.2 \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{ mol NH}_4^+ = \frac{0.4 \text{ mol}}{\text{L}} * 0.25 \text{ L} = 0.1 \text{ mol}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log \frac{0.01 \text{ mol}}{(0.25 + 0.055) \text{ L}} = -\log 0.033 = 1.48$$

$$\text{pH} = 14 - 1.48 = 12.51$$

Calcolo la variazione di pH

$$\Delta_{\text{pH}} = \text{pH}_{\text{finale}} - \text{pH}_{\text{iniziale}} = 12.51 - 9.55 = 2.96$$

ESERCIZIO 16

- a) 500 mg di NaOH (P.M. 40) vengono aggiunti a 0.500 L di una soluzione di H_3PO_4 0.0205 M. Calcolare il pH della soluzione. ($K_1 7.11 \times 10^{-3}$, $K_2 6.30 \times 10^{-8}$, $K_3 6.31 \times 10^{-13}$)
b) Quanti mL di HCl al 37% (P.M. 36.4, densità 1.20) si devono aggiungere per ottenere un pH di 6.00?

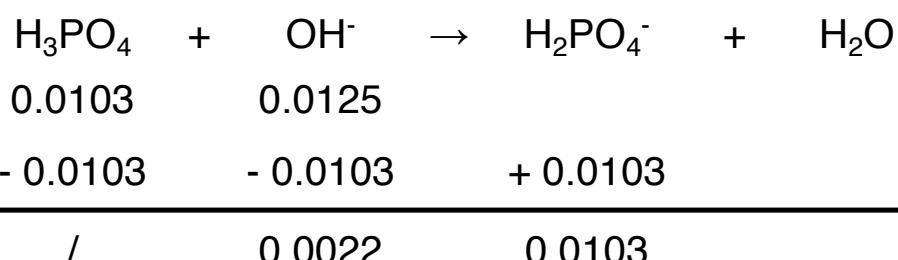
Svolgimento

500 mg NaOH (P.M. 40 g/mol)

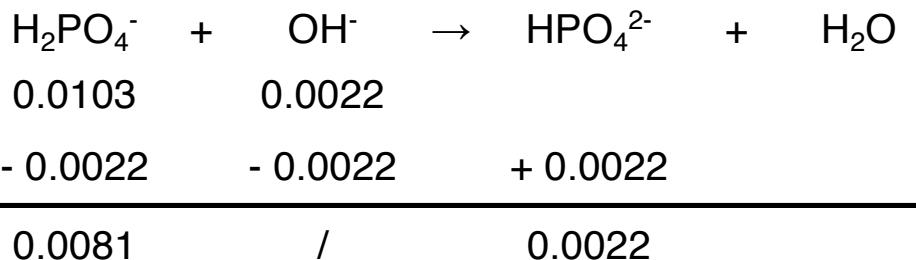
H_3PO_4 0.0205 M 0.5 L

$$n^{\circ} \text{ mol OH}^- = \frac{0.5 \text{ g}}{\text{PM}} = \frac{0.5 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0.0125 \text{ mol}$$
$$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$$

$$n^{\circ} \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4 = M \cdot V = 0.0205 \text{ mol/L} \cdot 0.5 \text{ L} = 0.0103 \text{ mol}$$



Al termine della reazione rimangono in soluzione 0.0022 mol di base forte e 0.0103 mol di H_2PO_4^- per cui si verifica la seguente reazione



In soluzione abbiamo 0.0081 mol di H_2PO_4^- e 0.0022 mol di HPO_4^{2-} per cui il pH si calcola mediante HH dato che siamo in presenza di una coppia acido/base debole

$$\text{pH} = -\log K_2 + \log \frac{\text{HPO}_4^{2-}}{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 1.76 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 6.30 * 10^{-8} + \log \frac{0.0022}{0.0081} = 7.2 - 0.566 = 6.63$$

Calcolo gli mL di HCl al 37% da aggiungere per ottenere un pH pari a 6

| | | | | |
|--------------|---|---------------------|---------------|---------------------------|
| H^+ | + | HPO_4^{2-} | \rightarrow | H_2PO_4^- |
| x | | 0.0022 | | 0.0081 |
| - x | | - x | | + x |
| / | | 0.0022 - x | | 0.0081 + x |

$$6.00 = 7.2 + \log \frac{0.0022 - x}{0.0081 + x}$$

$$6.00 - 7.2 = \log \frac{0.0022 - x}{0.0081 + x}$$

$$-1.2 = \log \frac{0.0022 - x}{0.0081 + x}$$

$$10^{-1.2} = \frac{0.0022 - x}{0.0081 + x}$$

$$0.068 = \frac{0.0022 - x}{0.0081 + x}$$

$$x = 0.0016 \text{ mol di HCl}$$

Calcolo g HCl necessari

$$0.0016 \text{ mol} * 36.4 \text{ g/mol} = 0.0579 \text{ g}$$

Poiché HCl è puro al 37% avrò che i grammi di HCl necessari saranno:

$$0.0579 \text{ g} : x = 37 : 100 \quad x = \frac{0.0579 * 100}{37} = 0.16 \text{ g}$$

Per calcolare gli mL corrispondenti divido i grammi per la densità

$$\frac{g}{d} = \frac{0.16 \text{ g}}{1.20 \text{ g/mL}} = 0.13 \text{ mL}$$

ESERCIZIO 17

Calcolare il pH e la concentrazione delle specie ioniche in una soluzione 0,150 M di acido fosforico (H_3PO_4). Le costanti di dissociazioni sono: $K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$; $K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$; $K_3 = 2.2 \times 10^{-13}$.

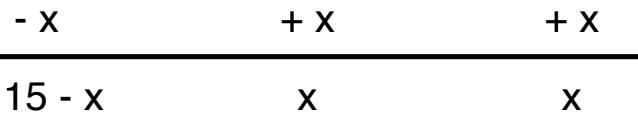
Svolgimento

H_3PO_4 0,150 M

Prendiamo in considerazione la prima dissociazione di H_3PO_4



0,150



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{x \cdot x}{0,15 - x} = 7.52 \times 10^{-3}$$

$$\frac{x^2}{0.15 - x} = 7.52 \cdot 10^{-3}$$

Trascurabile

$$x = \sqrt{7.52 \cdot 10^{-3} \cdot 0.15} = 3.00 \cdot 10^{-2}$$

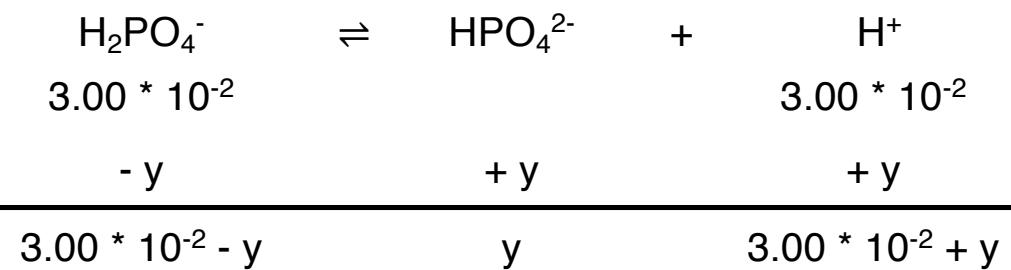
Per calcolare la $[H^+]$ avremmo anche potuto usare la formula

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

$$[H_3PO_4] = 0.15 - x = 0.15 - 3.00 \cdot 10^{-2} = 1.20 \cdot 10^{-1} M$$

$$[H_2PO_4^-] = x = 3.00 \cdot 10^{-2} \quad [H^+] = x = 3.00 \cdot 10^{-2}$$

Considero dunque la seconda dissociazione

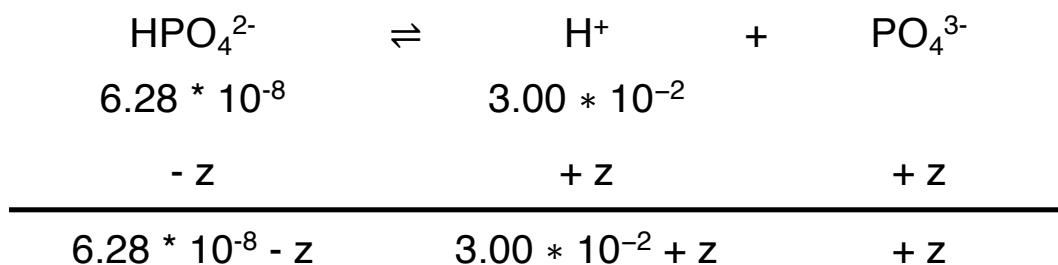


$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(3.00 * 10^{-2} + y) * y}{3.00 * 10^{-2} - y} = 6.28 * 10^{-8}$$

$$\frac{(3.00 * 10^{-2}) * y}{3.00 * 10^{-2}} = 6.28 * 10^{-8}$$

$$y = 6.28 * 10^{-8}$$

Considero dunque la terza dissociazione



$$K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{(3.00 * 10^{-2} + z) * z}{6.28 * 10^{-8} - z} = 2.2 * 10^{-13} \quad z = 4.6 * 10^{-19}$$

$$[PO_4^{3-}] = z = 4.6 * 10^{-19} \quad [HPO_4^{2-}] = 6.28 * 10^{-8}$$

Calcolo il valore di pH della soluzione $pH = -\log[H^+] = -\log 3.00 * 10^{-2} = 1.52$

ESERCIZIO 18

Calcolare il pH della soluzione che si forma quando 35 mL di acido formico 0.20 M vengono:

- a) Diluiti fino a 50 mL con H₂O;
- b) Miscelati con 20 mL di NaOH 0.35 M;
- c) Miscelati con 40mL di formiato di sodio 0.20 M.

$$K_a = 1.80 \times 10^{-4}$$

Svolgimento

HCOOH 0.20 M 35 mL

- a) + 50 mL H₂O

In questo caso abbiamo in soluzione il solo acido debole



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1.80 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad C_a = \frac{0.20 \times 35 \times 10^{-3}}{50 + 35} = 0.14 \text{ M}$$

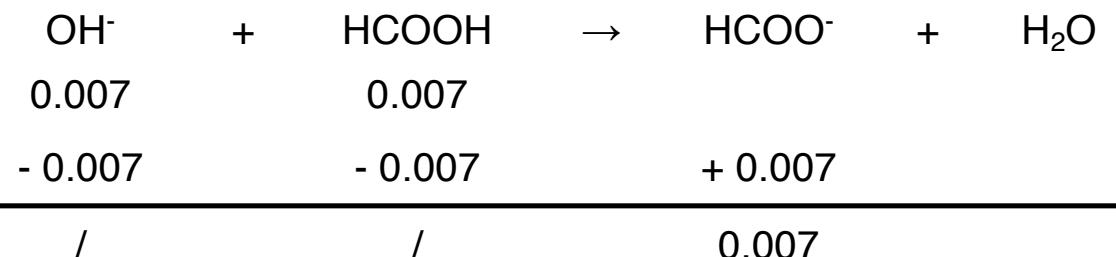
$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.80 \times 10^{-4} \times 0.14} = 5.0 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(5.0 \cdot 10^{-3}) = 2.29$$

b) + 20 mL NaOH 0.35 M

$$n^\circ \text{ mol OH}^- = 0.35 \text{ M} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0.007 \text{ mol}$$

$$n^\circ \text{ mol HCOOH} = 0.20 \text{ M} \cdot 35 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0.007 \text{ mol}$$



A seguito della reazione ho in soluzione solo HCOO^- , una base debole, per cui possiamo calcolare $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.80 \cdot 10^{-4}} = 5.60 \cdot 10^{-11}$$

$$C_b = \frac{0.007 \text{ mol}}{(20 + 35) * 10^{-3} \text{ L}} = 0.13 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{5.56 * 10^{-11} * 0.13 \text{ M}} = 2.69 * 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2.69 * 10^{-6}) = 5.57$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.57 = 8.43$$

c) + 40 mL HCOONa 0.2 M

Ho una soluzione contenente un acido debole e una base debole quindi una soluzione tampone

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{HCOO}^-}{\text{HCOOH}}$$

$$n^{\circ} \text{ mol HCOO}^- = 0.2 \text{ mol/L} * 40 * 10^{-3} \text{ L} = 8 * 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{ mol HCOOH} = 0.20 \text{ mol/L} * 35 * 10^{-3} \text{ L} = 7 * 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{pH} = -\log 1.80 * 10^{-4} + \log \frac{8 * 10^{-3}}{7 * 10^{-3}} = 3.74 + 0.09 = 3.83$$

ESERCIZIO 19

Calcolare quale concentrazione dovrebbe avere una soluzione di NH₃ per avere un pH pari a 11.04.

$$K_b = 1.79 \times 10^{-5}$$

Svolgimento

$$\text{pH} = 11.04$$

$$[\text{NH}_3] = ?$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{NH}_3]}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14 - 11.04 = 2.96$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2.96} = 1.10 \times 10^{-3}$$

$$1.10 \times 10^{-3} = \sqrt{1.79 \times 10^{-5} \cdot [\text{NH}_3]}$$

$$(1.10 \times 10^{-3})^2 = 1.79 \times 10^{-5} \cdot [\text{NH}_3] \quad [\text{NH}_3] = \frac{(1.10 \times 10^{-3})^2}{1.79 \times 10^{-5}} = 6.87 \times 10^{-2} \text{ M}$$