

- 1) La temperatura di congelamento di una soluzione acquosa 1 M di un acido debole monoprotico HA è  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Calcolare il grado di dissociazione  $\alpha$  e la costante di acidità  $K_a$  dell'acido, supponendo che molalità e molarità si possano considerare coincidenti ( $K_{cr}\text{H}_2\text{O} = 1,86$ ).
- 2) Data la reazione endotermica all'equilibrio (da bilanciare):
- $$\text{N}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$$
- Scrivere l'espressione della costante d'equilibrio e spiegare come si sposta l'equilibrio per:
- aumento di T
  - aumento della P totale
- 3) Data la reazione  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{P}$  si osserva sperimentalmente che la sua cinetica è del secondo ordine e che raddoppiando la concentrazione di A la velocità raddoppia. Scrivere un probabile meccanismo di reazione e disegnare il diagramma energetico dell'andamento della reazione supponendola esotermica.
- 4) Calcolare quanti grammi di NaOH sono necessari per titolare 50 ml di soluzione acquosa 0,1 M di acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $K_a = 10^{-5}$ ):
- Determinare il pH al punto di equivalenza;
  - Quale dei seguenti indicatori è il più idoneo a mettere in evidenza il punto di equivalenza: metilarancio ( $K_a = 10^{-4}$ ); blu di bromotimolo ( $K_a = 10^{-7}$ ); fenolftaleina ( $K_a = 10^{-9}$ ) ?
- 5) La solubilità dell'idrossido di magnesio in acqua è di  $10^{-4}$  moli/litro.
- Calcolare il pH di una sua soluzione satura;
  - Calcolare la sua solubilità in una soluzione tampone a pH = 12

**SPIEGARE ESAURIENTEMENTE TUTTE LE RISPOSTE**

1)  $t_{ce} = -2^{\circ}C$        $\Delta t_{ce} = 2^{\circ}C$        $K_{ce} = 1,86$   
 $HA \cdot 1M = 1m$

$$\Delta t_{ce} = K_{ce} \cdot m \cdot i$$

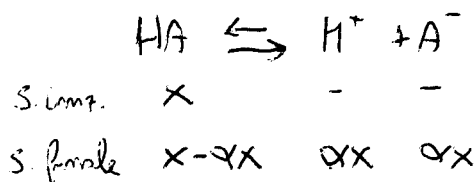
$$2 = 1,86 \cdot 1 \cdot i$$

$$i = \frac{2}{1,86 \cdot 1} = 1,075$$

L'ACIDO DEBOLE MONOPROTICO HA SI DISSOCIA SECONDO  
~~LA REAZIONE~~ LA REAZIONE



DI CONSEGUENZA PRENDENDO UNA QUANTITA'  $x$  DELL'ACIDO SI  
 AVRA' CHE:



DOVE  $\alpha$  E' IL GRADO DI DISSOCIAZIONE DELL'ACIDO =  $\frac{n. \text{ molecole che}}{n. \text{ molecole t}}$

DI CONSEGUENZA IL COEFFICIENTE DI VAN'T HOFF ( $i$ ) SARA' UGUALE  
 A

$$i = (1 + \alpha)(n - 1)$$

DOVE  $n$  E' IL NUMERO DI PARTI NELLE IN CUI SI DOVREBBE DISSOCIARE  
 L'ACIDO. ~~SENZA~~ IN CASO DI ACIDO MONOPROTICO  $n=2$

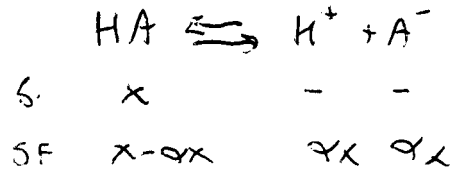
CONOSCENDO  $\alpha$  E AVENDO A SOSTITUIRE SI PUÒ TROVARE  $x$

$$1 = (\alpha + 1)(m - 1)$$

$$1,075 = (\alpha + 1) \cdot (1) \quad \alpha + 1 = 1,075$$

$$\alpha = 0,075$$

PER LA REAZIONE



PUÒ ESSERE SCRITTO ANNOSSIMANTE L'EQUILIBRIO

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

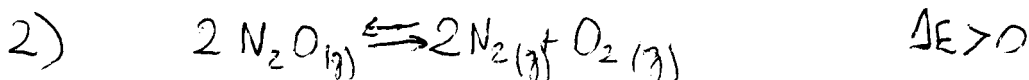
6

DI CUI SI PUÒ TROVARE IL VALORE RICORDANDO CHE IN QUESTO CASO

$x = 1$  (SOLUZIONE 1 MOLE)

$$K_a = \frac{\alpha x \cdot \alpha x}{x - \alpha x} = \frac{\alpha^2 \cdot x^2}{x(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot x}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 \cdot 1}{1 - \alpha} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3}}{0,925}$$

$$K_a = 6,05 \cdot 10^{-3}$$



ESSENDO TUTTI I REAGENTI E I PRODOTTI IN FASE GASSOSA LA  $K_q$  È

$$K_q = \frac{[N_2]^2 [O_2]}{[N_2O]^2}$$

CHE PUO' ESSERE SCRITTA ANCHE COME

$$K_p = \frac{P^2 N_2 \cdot P^2 O_2}{P^2 N_2O}$$

DOVE P È LA PRESSIONE PARZIALE

↑ T SE SI AUMENTA LA TEMPERATURA VARIA IL VALORE DELLA  $K_p$  (CHE È COSTANTE A TEMPERATURA COSTANTE) CHE È DATO DA

$$K_p = A \cdot e^{-\frac{AE}{RT}}$$

~~AUMENTANDO T~~ (REAZIONE ENDOTERMA)

AUMENTANDO T IL DENOMINATORE DELLA FRAZIONE AUMENTA, DI CONSEGUENZA IL VALORE DI  $e^{-\frac{AE}{RT}}$  AUMENTA E CON ESSO ANCHE LA  $K_p$ . DI CONSEGUENZA L'EQUILIBRIO VIENE SPOSTATO VERSO I PRODOTTI, COSÌ CHE SI POTREVA DEDURRE ANCHE DAL FATTO CHE LE REAZIONI ENDOTERMICHE NECESSITANO DI CALORE E QUINDI SONO FAVORITE DALL'AUMENTO DI T.

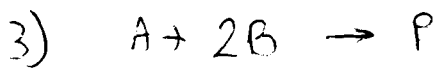
↑ P

UN AUMENTO DELLA PRESSIONE TOTALE FA SÌ CHE IL SISTEMA TENDA A OCCUPARE IL MINOR VOLUME POSSIBILE. IN QUESTO CASO ABBIAMO 3 VOLUMI TRA I PRODOTTI E 2 VOLUMI TRA I REAGENTI, DI CONSEGUENZA L'EQUILIBRIO SI SPOSTA VERSO I REAGENTI. SI PUO' VEDERE ANCHE RICORDANDO CHE

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

DOVE  $K_x$  È IL RAPPORTO DELLE FRAZIONI E  $\Delta n = n_{\text{PROD}} - n_{\text{REAG}}$ .

IN QUESTO CASO  $K_p = K_x \cdot P$ ; SE AUMENTA P E  $K_p$  DEVE RIMANERE COSTANTE  $K_x$  DIMINUISCE E QUINDI L'EQUILIBRIO SI SPAZZA A SINISTRA.



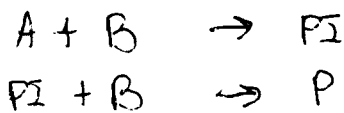
ORDINE = 2  
MOLECOLARITA' = 3 }  $\Rightarrow$  PIU' DI UNO STADIO

$V = k [A]^x [B]^y$

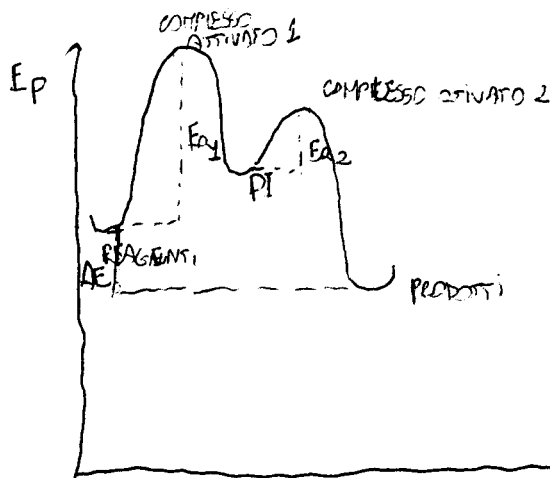
SE  $[A] \times 2 \quad V \times 2 \Rightarrow x = 1$   
ORDINE = 2  $\Rightarrow x + y = 2 \quad 1 + y = 2 \quad y = 1$

$V = k [A][B]$

L'ESPRESSIONE DELLA VELOCITA' INDICA LA VELOCITA' DELLO STADIO PIU' LENTO, CHE SOLTANTAMENTE E' ANCHE PRIMO, QUINDI UN PROBABILE MECCANISMO CINETICO PUO' ESSERE:



STADIO LENTO  $v = k[A][B]$   
STADIO VELOCE  $v = k[PI][B]$



$\Delta E < 0$

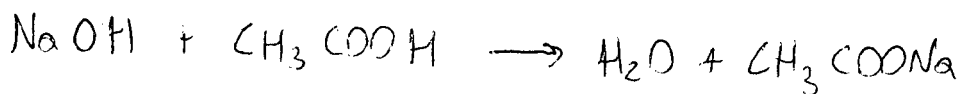
6

$E_{\text{POTENZIALE PRODOTTI}} - E_{\text{POTENZIALE REAGENTI}} =$

$E_{a1} > E_{a2}$  PERCHE' IL PRIMO STADIO E' IL PIU' LENTO E QUINDI E' QUELLO CHE NECESSITA DELLA MAGGIORE ENERGIA ATTIVAZIONE.

IL PRODOTTO INTERMEDIO SI TROVA IN UN MINIMO DI ENERGIA POTENZIALE CHE E' PERO' MAGGIORE DI QUELLA DEI REAGENTI E DEI PRODOTTI, CHE PUO' SONO IN MINIMI DI  $E_p$ .

SIA  $\text{NaOH}$  CHE  $\text{CH}_3\text{COOH}$  HANNO UNA SOLA FUNZIONE (RISPETTIVAMENTE BASICA E ACIDA) DI CONSEGUENZA MOLARITÀ E NORMALITÀ COINCIDONO. L'ACIDO E LA BASE REAGISCONO QUANTITATIVAMENTE DEUENDO LA REAZIONE



ALLA FINE DELLA TITOLAZIONE GLI EQUIVALENTI (IN QUESTO CASO COINCIDONO LE MOI) DI BASE <sup>UTILIZZATI</sup> ~~EMPIRICAMENTE~~ DEVONO COINCIDERE <sup>ON GLI EQUIVALENTI INIZIALI DELL'ACIDO</sup> ✓, PER CUI NON SI HANNO PIÙ IN SOLUZIONE NÉ ACIDO NÉ BASE MA SOLO IL SALE CHE PUÒ DARE IDROSSIDI.

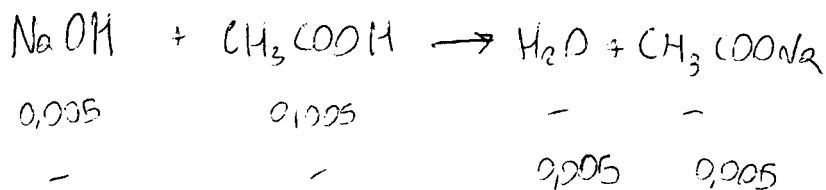
IN 50 ml DI UNA SOLUZIONE 0,1 N DI HCl C SONO UN NUMERO DI EQUIVALENTI RICAVABILI DA LA PROPORZIONE

$$0,1 : 1000 = x : 50 \quad x = 0,005 \text{ eq.}$$

DI CONSEGUENZA PER TITOLARE 0,005 EQUIVALENTI DI HCl SONO NECESSARI 0,005 EQUIVALENTI DI NaOH, CIOÈ IN QUESTO CASO 0,005 mol.

$$g_{\text{NaOH}} = \text{mol}_{\text{NaOH}} \cdot \text{PM}_{\text{NaOH}} = 0,005 \cdot 40 = 0,2 \text{ g}$$

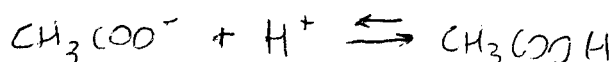
b) AL PUNTO DI EQUIVALENZA SI AVRA: ~~CONCENTRAZIONE~~



QUINDI RIMANGONO 0,005 mol di acetato di sodio in 50 ml.

LA SUA CONCENTRAZIONE SARA' QUINDI  $\frac{0,005}{0,05} = 0,1 \text{ M}$

DAL MOMENTO CHE IL SALE PROVIENE DA UNA BASE FORTE E UN ACIDO DEBOLE DARA' UN IDROSSIDO ~~DEBOLE~~ **BASICA**, COME SI PUÒ VERIFICARE DALLA SUA DISSOCIAZIONE



(in una acetato soluzione un  $\text{H}^+$  neutralizza  $\rightarrow$  BI

DI CONSEGUENZA

(5)

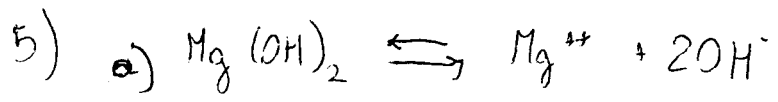
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_0} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot 10^{-1}} = 10^{-5}$$

POH = 5

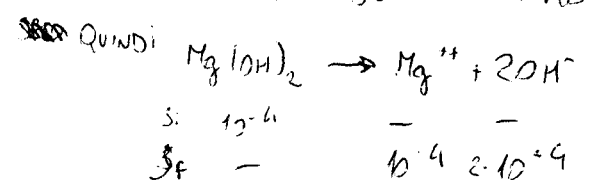
PH + POH = 14 → PH = 9

La potenza usata questa formula ridotta

c) IL SALE DA' UN IDROSSIDI BASICA QUINDI AL PUNTO DI EQUIVALENZA LA SOLUZIONE SARA' ALCAINA. DI CONSEGUENZA PER EVIDENZIARE IL "SAPO" DI PH SI UTILIZZE UN INDICATORE CON UN <sup>PUNTO</sup> ~~INTERVALLO~~ DI VIRAGGIO PROSSIMO A QUELLO DELLA SOLUZIONE, IN QUESTO CASO LA FENOLFTALEINE CHE HA UN  $K_{ind} = 10^{-9}$  E QUINDI UN  $pK_{ind}$  INFATTI IN QUESTO CASO PH DELLA SOLUZIONE E  $pK_{ind}$  COINCIDONO



L'IDROSSIDO E' POCO SOLUBILE MA QUEL CHE SI SCIOGLIE E' DISSOCIATO COMPLETAMENTE



(5)

DI CONSEGUENZA SI RILAVA IL PRODOTTO DI SOLUBILITA'

$$K_{ps} = [Mg^{++}] [OH^-]^2$$

$$K_{ps} = 10^{-4} \cdot (2 \cdot 10^{-4})^2 = 4 \cdot 10^{-12}$$

IN UNA SOLUZIONE SATURA CI SI  $2 \cdot 10^{-4}$  MOL/L DI IONI  $OH^-$ .  
 QUINDI IL  $POH = -\log(2 \cdot 10^{-4}) = 3,7$   
 $PH = 14 - 3,7 = 10,3$

b) INNALZANDO IL PH DELLA SOLUZIONE AUMENTA LA CONCENTRAZIONE DEGLI IONI QUINDI L'EQUILIBRIO  $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + 2OH^-$  SI SPosta A SINISTRA CA LA FORMAZIONE DI IDROSSIDO INDISSOCIATO, QUINDI LA SOLUBILITA' DIMINUISCE

PH=12 POH=2 →  $[OH^-] = 10^{-2}$

$K_{ps} = x \cdot (2x + 10^{-2})^2$

2x RAPPRESENTA IL NUMERO DI ION DERIVANTI DALLA DISSOCIAZIONE DI  $Mg(OH)_2$ .

DAL MOMENTO CHE L'INNALZAMENTO DI PH PRODUCE LA RETROCESSIONE DELL'EQUILIBRIO X PUO' ESSERE CONSIDERATO MOLTO MINORE DI  $10^{-2}$  E QUINDI TRASCURATO

$$K_{ps} = 4 \cdot 10^{-12} = x(2x + 10^{-2})^2$$

$$4 \cdot 10^{-12} = x \cdot 10^{-4}$$

$$x = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{10^{-4}} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

x È LA CONCENTRAZIONE DEGLI IONI  $Mg^{++}$  IN UNA SOLUZIONE SATURA E IN QUESTO CASO ANCHE LA SOLUBILITÀ DELL'IDROSSIDO ~~INSOLUBILE~~  $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + 2OH^-$   
 VISTO CHE IL RAPPORTO DI COMBINAZIONE  $Mg(OH)_2$  È DI 1:1  
 /<sub>1/2</sub> r

espresso