

Compito A

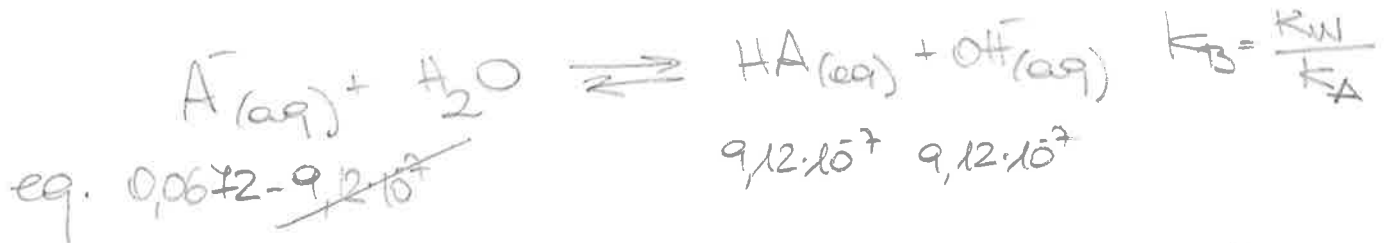
1. Una soluzione 0.0672 M di lattato di sodio NaA ha un pH di 7.96. Sapendo che l'acido lattico HA è un acido debole monoprotico, determinarne la K_A e calcolare il volume di HCl 0.1000 M che deve essere aggiunto a 500 mL della soluzione di NaA per preparare una soluzione tampone a pH = 3.50.
2. Calcolare la quantità (in grammi) di CaCl_2 che è necessario aggiungere ad 1.000 L di acqua pura al fine di aumentare la temperatura di ebollizione della soluzione di 4.50 °C. Per l'acqua, $K_{\text{eb}} = 0.512 \text{ } ^\circ\text{C Kg mol}^{-1}$.
3. Determinare la solubilità del fluoruro di calcio CaF_2 ($K_{\text{ps}} = 1.5 \times 10^{-10}$) in acqua pura ed in una soluzione acquosa tamponata a pH = 3.50, sapendo che per HF la costante di dissociazione acida $K_A = 7.1 \times 10^{-4}$.
4. In un recipiente chiuso indeformabile del volume di 4.50 L vengono introdotti 6.30 g di carbonato di calcio CaCO_3 e la temperatura viene portata a 450°C. In queste condizioni, CaCO_3 si decompone e la pressione di CO_2 nel recipiente è pari a 180 torr. Determinare K_P e K_C in queste condizioni e la pressione nel recipiente se l'esperimento venisse ripetuto utilizzando 0.125 g di CaCO_3 .
5. Scrivere l'ossidazione che si produce nella cella:
 $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{2+} (8.00 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{Sn}^{4+} (5.00 \times 10^{-3} \text{ M}) \parallel \text{IO}_3^- (1.00 \times 10^{-1} \text{ M}), \text{H}_3\text{O}^+ (1.00 \text{ M}), \text{I}^- (5.00 \times 10^{-2} \text{ M}) \mid \text{Pt}$
Calcolare il potenziale erogato sapendo che $E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0.151 \text{ V}$ e $E^{\circ}_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = +1.08 \text{ V}$.
6. Descrivere il diagramma di fase dell'acqua e le sue peculiarità. Partendo dal punto con coordinate $T = 200 \text{ K}$ e $P = 1.00 \text{ atm}$, prevedere come evolvono le fasi in un campione di acqua man mano che la temperatura viene aumentata a pressione costante fino a 450 K.

Masse atomiche:

C	12.0107 g/mol
O	15.9994 g/mol
Cl	35.453 g/mol
Ca	40.078 g/mol

2^a PROVA IN ITINERE - A.A. 2019/2020

COMPITO A



Nella soluzione di lattato di sodio: $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14-9,6)} = 9,12 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

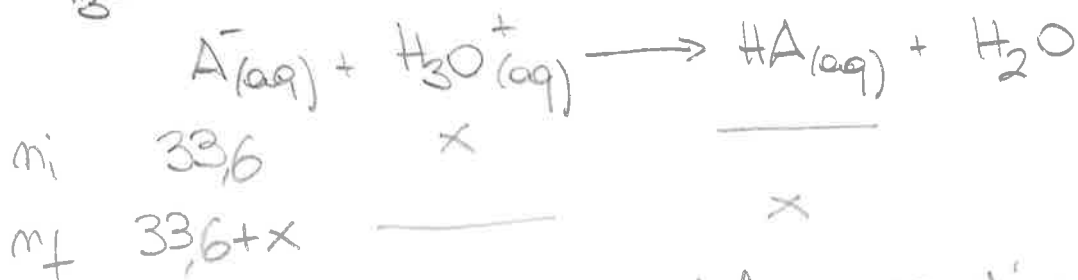
$$K_B = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{(9,12 \cdot 10^{-7})^2}{0,0672} = 1,24 \cdot 10^{-11}$$

$$K_A = \frac{K_W}{K_B} = \frac{10^{-14}}{1,24 \cdot 10^{-11}} = 8,06 \cdot 10^{-4}$$

Per aggiunta di HA, si ha la formazione di un tampone:

$$m_{\text{A}^-} = V_{\text{NaA}} \cdot M_{\text{NaA}} = 500 \cdot 0,0672 = 33,6 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{H}_3\text{O}^+} = m_{\text{HA}} = x$$



Nel tampone, la variazione del numero di moli di A^- e HA è trascurabile rispetto a quelle iniziali.



$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{10^{-pH} \cdot \frac{33,6-x}{x}}{\frac{x}{x}} = 10^{-3,50} \cdot \frac{33,6-x}{x}$$

$$3,16 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{33,6-x}{x} = 8,04 \cdot 10^{-4}$$

$$33,6-x = \frac{8,04}{3,16} x = 2,54x$$

$$33,6 = 3,54x$$

$$x = \frac{33,6}{3,54} = 9,49 \text{ mmol}$$

$$V_{HA} = \frac{m_{HA}}{M_{HA}} = \frac{9,49}{0,1000} = 94,9 \text{ mL}$$



$CaCl_2$ è un elettrolita forte ($\alpha = 1, \nu = 3$).

Quindi: $i = 1 + 2(\nu - 1) = 1 + 2(3 - 1) = 3$

$$\Delta T_{eb} = i \cdot K_{eb} \cdot m_{CaCl_2}$$

$$m_{CaCl_2} = \frac{\Delta T_{eb}}{i \cdot K_{eb}} = \frac{4,50}{3 \cdot 0,512} = 2,93 \text{ mol kg}^{-1}_{H_2O}$$

$$m_{CaCl_2} = m_{CaCl_2} \cdot G_{H_2O}^{kg} = 2,93 \cdot 1,000 = 2,93 \text{ mol}$$

$$G_{CaCl_2} = m_{CaCl_2} \cdot MM_{CaCl_2} = 2,93(40,078 + 35,453 \cdot 2) = 325 \text{ g}$$

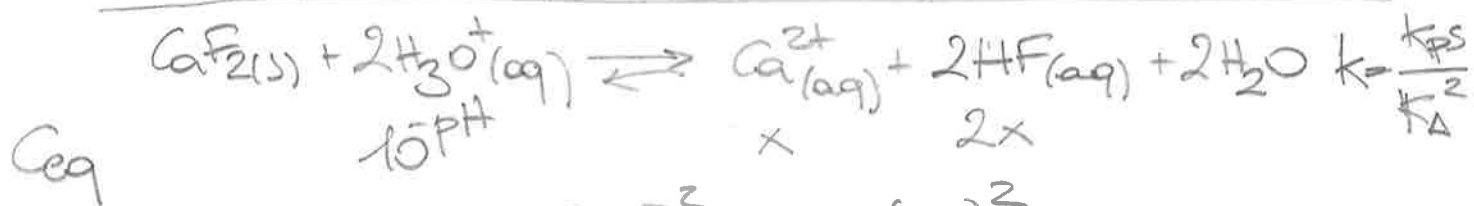
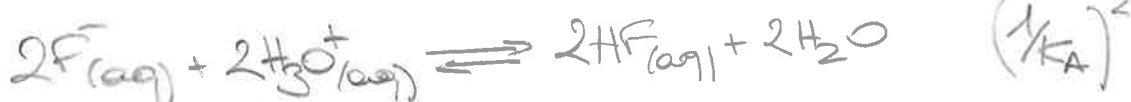
Es. 3 - Solubilità in acqua pura:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = \text{s}(2\text{s})^2 = 4\text{s}^3 = 1,5 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{s} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-10}}{4}} = 3,35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

- Solubilità in soluzione tamponata a $\text{pH} = 3,50$



$$K = \frac{K_{\text{ps}}}{K_{\text{A}}^2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HF}]^2}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]^2} = \frac{\text{x}(2\text{x})^2}{(10^{\text{pH}})^2}$$

$$\frac{4\text{x}^3}{10^{-3,50 \cdot 2}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-10}}{(7,1 \cdot 10^{-4})^2} = 2,98 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{x} = \sqrt[3]{\frac{2,98 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-7}}{4}} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



$$K_{\text{p}} = P_{\text{CO}_2}$$

Per verificare se la pressione osservata nel recipiente è effettivamente quella di equilibrio, devo verificare di avere una quantità di CaCO_3 adeguata a produrre CO_2 sufficiente a raggiungerla.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{p \cdot V}{RT} = \frac{180/760 \cdot 4,50}{0,0821 \cdot (273,15 + 450)} = 0,0180 \text{ mol}$$

Questo è il numero minimo di moli di CaCO_3 che devono essere presenti all'inizio dell'esperimento per raggiungere l'equilibrio tra le 3 fasi.

$$G_{\text{CaCO}_3, \text{min}} = n_{\text{CaCO}_3, \text{min}} \cdot MM_{\text{CaCO}_3} = 0,0180 (40,078 + 12,0106 + 159994 \cdot 3) = 1,80 \text{ g}$$

1° caso: 6,30 g CaCO_3 : la quantità è sufficiente a raggiungere l'equilibrio e:

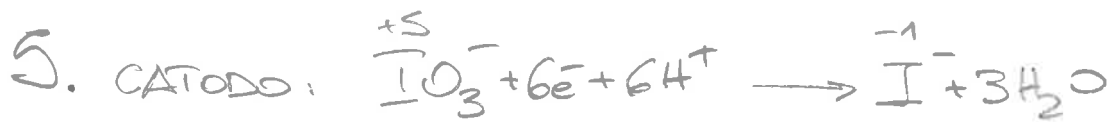
$$K_p = P_{\text{CO}_2} = \frac{180}{760} = 0,237$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{0,237}{[0,0821 \cdot (273,15 + 450)]^1} = 3,87 \cdot 10^{-3}$$

2° caso: 0,125 g CaCO_3 : la quantità non è sufficiente a raggiungere l'equilibrio, tutto CaCO_3 si decompone in CaO e CO_2

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaCO}_3} = \frac{G_{\text{CaCO}_3}}{MM_{\text{CaCO}_3}} = \frac{0,125}{40,078 + 12,0106 + 159994 \cdot 3} = 125 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V} = \frac{125 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0821 \cdot (273,15 + 450)}{4,50} = 0,0165 \text{ atm}$$



$$E_c = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^{\circ} + \frac{0,0591}{6} \log \frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^6}{[\text{I}^-]} =$$

$$= 1,08 + \frac{0,0591}{6} \log \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \cdot (1,00)^6}{5,00 \cdot 10^{-2}} = 1,083 \text{ V}$$

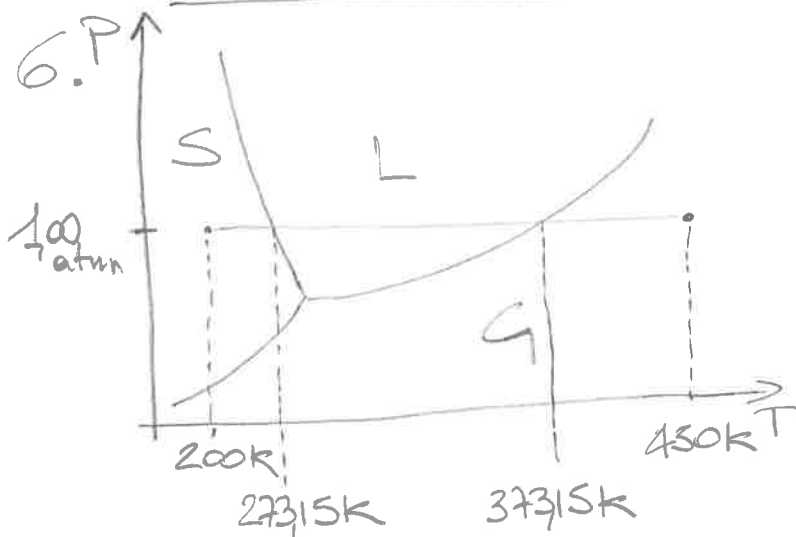


$$E_{\Delta} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} =$$

$$= 0,151 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{5,00 \cdot 10^{-3}}{2,00 \cdot 10^{-2}} = 0,115 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_c - E_{\Delta} = 1,083 - 0,115 = 0,968 \text{ V}$$

Per bilanciare la redox, la semireazione all'anodo va ribaltata e moltiplicata per 3:



Il diagramma di fase di una sostanza pura è un grafico sul piano P/T in cui ogni punto identifica lo stato di aggregazione della sostanza in condizioni di equilibrio. Le curve rappresentate sul grafico corrispondono alle condizioni di P/T in cui le due fasi coesistono in equilibrio.

Il punto triplo è un punto particolare in cui, a determinati valori di P e T, le 3 fasi coesistono. La particolarità del diagramma di fase dell'acqua è

quella di avere la curva di equilibrio solido/liquido con pendenze negativa. Ciò è dovuto al fatto che la densità di H_2O solida è minore di quella di H_2O liquida, in condizioni di $P = 1,00 \text{ atm}$ costante;

- a 200 K , H_2O è solida.
- aumentando T , a $273,15 \text{ K}$ si interseca la curva di equilibrio S/L: fornendo calore, avviene la transizione di fase e H_2O fonde.
- aumentando T , a $373,15 \text{ K}$ si interseca la curva di equilibrio L/G: fornendo calore, avviene la transizione di fase e H_2O bolle fino ad evaporare completamente.
- aumentando ancora T , H_2O vapore viene riscaldato fino a 450 K .