

Compito B

1. Una soluzione di un acido debole HA 8.00×10^{-2} M possiede pH = 3.60. 450 mL di tale soluzione vengono mescolati con un opportuno volume di soluzione di NaOH 0.225 M e diluiti a 2.00 L con acqua pura per ottenere una soluzione tampone a pH = 5.80. Calcolare il volume necessario della soluzione di base.
2. Il fosforo bianco è costituito da molecole poliatomiche. Il ΔT_{eb} di una soluzione ottenuta sciogliendo 0.562 g di fosforo bianco in 43.4 g di solfuro di carbonio (CS_2) è 0.251 °C. Sapendo che la costante ebullioscopica di CS_2 $K_{\text{eb}} = 2.4$ °C kg mol⁻¹, calcolare il numero di atomi che costituiscono le molecole di fosforo bianco.
3. Determinare la solubilità dei due sali in una soluzione che è contemporaneamente satura in AgI ($K_{\text{ps}} = 8.52 \times 10^{-17}$) e CuI ($K_{\text{ps}} = 1.27 \times 10^{-12}$).
4. Alla temperatura di 1000 °C, l'ossido di ferro viene ridotto a ferro metallico con monossido di carbonio. L'equilibrio che si instaura:
$$\text{FeO (s)} + \text{CO (g)} = \text{Fe (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$$
ha $K_{\text{p}} = 0.105$. Se un contenitore da 10.00 L viene inizialmente caricato con 30.47 g di FeO e 4.00 atm di CO, calcolare:
 - La massa di Fe metallico prodotto
 - Le pressioni parziali dei gas all'equilibrio
 - Prevedere come evolve l'equilibrio se il volume del reattore viene dimezzato.
5. Scrivere l'ossidazione che si produce nella cella:
 $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{2+} (5.00 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{Sn}^{4+} (7.00 \times 10^{-3} \text{ M}) \parallel \text{IO}_3^- (3.00 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{H}_3\text{O}^+ (1.10 \text{ M}), \text{I}^- (1.00 \times 10^{-2} \text{ M}) \mid \text{Pt}$ 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 $T = 450 \text{ K}$ e $P = 1.00 \text{ atm}$, prevedere come evolvono le fasi in un campione di acqua man mano che la temperatura viene diminuita a pressione costante fino a 200 K.

Masse atomiche:

| | |
|----|----------------|
| O | 15.9994 g/mol |
| P | 30.97361 g/mol |
| Fe | 55.845 g/mol |

COMPITO B

Es. 1 Per l'acido debole:

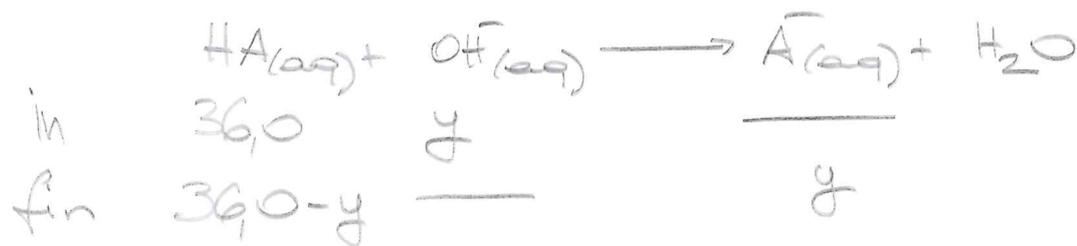


$$x = [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,60} = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_A = \frac{[\text{A}^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{HA}]} = \frac{(2,51 \cdot 10^{-4})^2}{8,00 \cdot 10^2 - 2,51 \cdot 10^{-4}} = 7,90 \cdot 10^{-7}$$

Per la formazione del tampone:

$$n_{\text{HA}} = V_{\text{HA}} \cdot [\text{HA}] = 450 \cdot 8,00 \cdot 10^2 = 360 \text{ mmol}$$



Sappiamo che, nel tampone, le concentrazioni di HA e A⁻ rimangono praticamente invariate. Quindi:



$$K_A = \frac{[\text{A}^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{HA}]} \quad \text{oppure}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^{\ominus}]}{[\text{HA}]}$$

$$5,80 = -\log(7,90 \cdot 10^{-7}) + \log \frac{\frac{y}{200}}{\frac{360-y}{300}}$$

$$5,80 = 6,10 + \log \frac{y}{360-y}$$

$$\log \frac{y}{360-y} = 5,80 - 6,10 = -0,30$$

$$\frac{y}{360-y} = 10^{-0,30} = 0,501$$

$$y = 0,501(360-y)$$

$$y = \frac{0,501 \cdot 360}{1+0,501} = 120 \text{ mmol NaOH}$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{[\text{NaOH}]} = \frac{120}{0,225} = \underline{\underline{533 \text{ mL}}}$$

Es. 2 Supponendo che la molecola sia P_x

$$\Delta T_{\text{eb}} = m_{P_x} \cdot K_{\text{eb}}$$

$$m_{P_x} = \frac{\Delta T_{\text{eb}}}{K_{\text{eb}}} = \frac{0,252}{2,4} = 0,105 \text{ mol/kg}$$

$$m_{P_x} = m_{P_x} \cdot G_{\text{CS}_2}^{\text{kg}} = 0,105 \cdot 43,4 \cdot 10^{-3} = 4,557 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

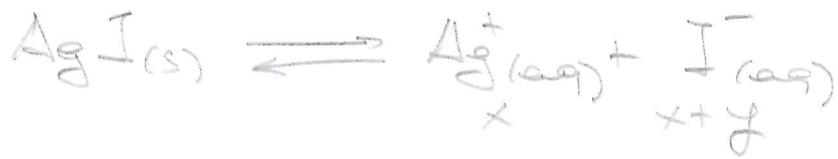
$$\text{MM}_{P_x} = \frac{G_{P_x}}{m_{P_x}} = \frac{0,562}{4,557 \cdot 10^{-3}} = 123,3 \text{ g/mol}$$

$$x = \frac{\text{MM}_{P_x}}{\text{MA}_P} = \frac{123,3}{30,97361} = 3,98 \approx 4$$

Il fosforo bianco è costituito da molecole



Es. 3 In una soluzione contemporaneamente satura di AgI e CuI :



$$\begin{cases} K_{ps, \text{AgI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = x(x+y) = 8,52 \cdot 10^{-17} \\ K_{ps, \text{CuI}} = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = y(x+y) = 1,27 \cdot 10^{-12} \end{cases}$$

Ragionando sui K_{ps} , si osserva che CuI è più solubile di AgI e quindi $y \gg x$. In prima approssimazione, trascuro x nella somma e risulso:

$$y^2 = 1,27 \cdot 10^{-12}$$

$$y = \sqrt{1,27 \cdot 10^{-12}} = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$x = \frac{8,52 \cdot 10^{-17}}{1,12 \cdot 10^{-6}} = 7,61 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

L'approssimazione effettuata risulta legittima.

Es. 4



| | | |
|-----|----------|---|
| In | 4,00 | x |
| eq. | 4,00 - x | x |

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{x}{4,00 - x} = 0,105$$

Risolvendo: $x = 0,380 \text{ atm}$

Bisogna però verificare che le moli iniziali di FeO siano maggiori di quelle di CO che reagiscono!

$$n_{\text{FeO, in}} = \frac{G_{\text{FeO, in}}}{MM_{\text{FeO}}} = \frac{30,47}{71,844} = 0,424 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO, reagite}} = n_{\text{CO}_2 \text{ prodotte}} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot V}{RT} = \frac{0,380 \cdot 10,00}{0,0821(2000 + 273,15)} = 3,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol} < 0,424 \text{ mol}$$

Quindi FeO è in eccesso rispetto al CO che reagisce ed il sistema raggiunge effettivamente l'equilibrio.

$$n_{\text{Fe}} = n_{\text{CO}_2} = 3,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$G_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \cdot MA_{\text{Fe}} = 3,64 \cdot 10^{-2} \cdot 55,845 = 2,03 \text{ g}$$

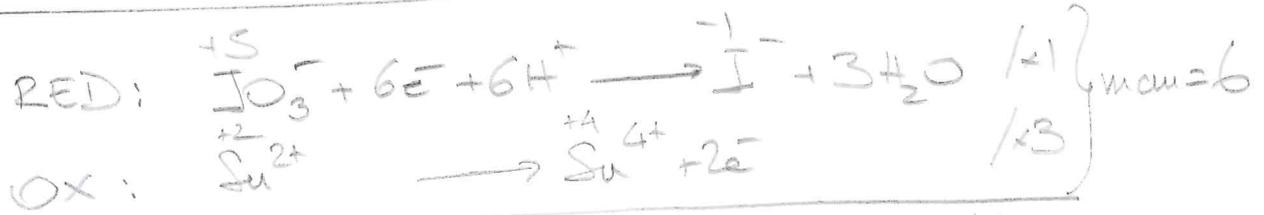
$$P_{\text{CO}_2} = 0,380 \text{ atm} \qquad P_{\text{CO}} = 4,00 - 0,380 = 3,620 \text{ atm}$$

Di mezzogiorno il volume, l'equilibrio NON viene perturbato perché, istantaneamente, le pressioni di entrambi i gas andranno a raddoppiare: $P_{\text{CO}_2} = 0,76 \text{ atm}$
 $P_{\text{CO}} = 7,24 \text{ atm}$. Se calcolo il quoziente di reazione Q:

$$Q = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{0,76}{7,24} = 0,105 = K_p$$

D'altra parte, l'equilibrio prevede un $\Delta n = 0$ (considerando solo le specie gassose). Di conseguenza, variazioni di volume / pressione totale non faranno cambiare le condizioni di equilibrio.

Es. 5



CATODO

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

$$= 1,08 + \frac{0,0591}{6} \log \frac{(3,00 \cdot 10^{-2})(1,10)^6}{1,00 \cdot 10^{-2}} = 1,087 \text{ V}$$

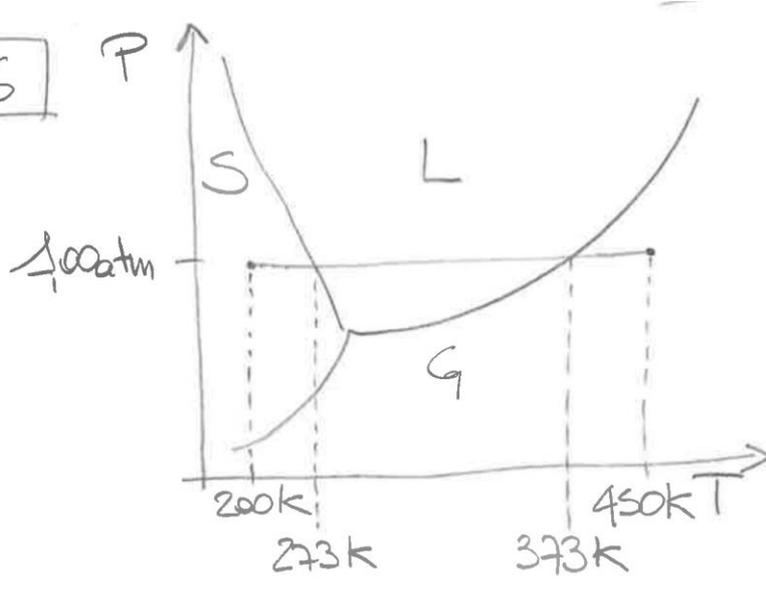
ANODO

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

$$= 0,151 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{7,00 \cdot 10^{-3}}{5,00 \cdot 10^{-2}} = 0,126 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 1,087 - 0,126 = 0,961 \text{ V}$$

Es. 6



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

in equilibrio tra loro. 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 pendenza negativa. Ciò è dovuto al fatto che la densità di H_2O solida è minore di quella di H_2O liquida.

In condizioni di $P = 1,00$ atm costante:

- a 450 K, H_2O è gassosa.
- diminuendo T , a 373,15 K si interseca la curva di equilibrio L/G: sottraendo calore, avviene una transizione di fase e H_2O condensa.
- diminuendo T , a 273,15 K si interseca la curva di equilibrio S/L: sottraendo calore, avviene la transizione di fase e H_2O solidifica.
- diminuendo ancora T , H_2O solida viene raffreddata fino a 200 K.