Risoluzione delle prove scritte dell'esame di Chimica Generale ed Inorganica per Scienze Biologiche

Gabriele Balducci

Ultimo aggiornamento: 4 settembre 2005

Indice

1^a prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Autunnale – a.a. 1993-1994

Esercizio 1

N_2O_4 si dissocia secondo:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Calcolare il grado di dissociazione, le frazioni molari e le pressioni parziali di N_2O_4 e di NO_2 per un sistema in cui 0.828 g di N_2O_4, contenuti in un volume di 0.800 l, esercitano, dopo che si e' stabilito l'equilibrio, una pressione di 471 $torr$ alla temperatura di 80.5 C.

SVOLGIMENTO

Dati:

$G_{N_2O_4}$	$0.828\ g$
V	$0.8\ l$
P	$471\ torr = 471/760\ atm$
T	$80.5\ ^0C = (80.5 + 273)\ ^0K$

Altri simboli:

$M_{N_2O_4}$	peso molecolare di N_2O_4
n^0	numero di moli iniziali di N_2O_4
n_T	numero di moli totali all'equilibrio
α	grado di dissociazione
$x_{N_2O_4}$	frazione molare di N_2O_4
x_{NO_2}	frazione molare di NO_2
$p_{N_2O_4}$	pressione parziale di N_2O_4
p_{NO_2}	pressione parziale di NO_2

$$\begin{array}{ccccc} & N_2O_4 & \rightleftharpoons & 2NO_2 \\ t=0 & n^0 & & 0 \\ t=\infty & n^0(1-\alpha) & & 2\alpha n^0 \end{array}$$

Per il numero totale di moli all'equilibrio vale:

$$n_T = n^0(1-\alpha) + 2\alpha n^0 = n^0(1+\alpha)$$

Quindi:

$$PV = n_T RT = n^0(1+\alpha)RT$$

da cui:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{PV}{n^0 RT} - 1 \\ &= \frac{PV}{\frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}} RT} - 1 \\ &= 0.9 \end{aligned}$$

Per trovare le frazioni molari:

$$\begin{aligned}
x_{N_2O_4} &= \frac{n_{N_2O_4}}{n_T} \\
&= \frac{n^0(1-\alpha)}{n^0(1+\alpha)} \\
&= \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \\
&= 0.052
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_{NO_2} &= 1 - x_{N_2O_4} \\
&= 0.948
\end{aligned}$$

Infine, per trovare le pressioni parziali:

$$\begin{aligned}
p_{N_2O_4} &= x_{N_2O_4}P \\
&= 0.032\ atm \\
p_{NO_2} &= P - p_{N_2O_4} \\
&= 0.59\ atm
\end{aligned}$$

Esercizio 2

Scrivere e bilanciare in forma molecolare le seguenti reazioni redox:

a) ossidazione dello ioduro cromoso a cromato e periodato in soluzione alcalina con cloro

b) ossidazione dell'arsenico ad arseniato mediante ipoclorito di sodio in soluzione alcalina

SVOLGIMENTO

(a)

Il Cl_2 puo' ridursi unicamente a ione Cl^-. Quindi la reazione non bilanciata sara':

$$CrI_2 + Cl_2 + OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + IO_4^- + Cl^-$$

> **NOTA:** nel CrI_2 sia il Cr che lo I vengono ossidati. La cosa piu' conveniente e' quella di scrivere un'unica semireazione di ossidazione.

$$\begin{array}{lccrr}
\text{OX:} & CrI_2 + 24OH^- & \rightleftharpoons & CrO_4^{2-} + 2IO_4^- + 20e^- + 12H_2O & \\
\text{RED:} & Cl_2 + 2e^- & \rightleftharpoons & 2Cl^- & \times 10 \\
\hline
& CrI_2 + 10Cl_2 + 24OH^- & \rightleftharpoons & CrO_4^{2-} + 2IO_4^- + 20Cl^- + 12H_2O & \\
& CrI_2 + 10Cl_2 + 24NaOH & \rightleftharpoons & Na_2CrO_4 + 2NaIO_4 + 20NaCl + 12H_2O &
\end{array}$$

(b)

Assumendo che il Cl dello ione ClO^- si riduca a ione Cl^-, la reazione non bilanciata e':

$$As + ClO^- + OH^- \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + Cl^-$$

Allora:

$$\begin{array}{rccc r}
\text{OX:} & As + 8OH^- & \rightleftharpoons & AsO_4^{3-} + 5e^- + 4H_2O & \times 2 \\
\text{RED:} & ClO^- + 2e^- + H_2O & \rightleftharpoons & Cl^- + 2OH^- & \times 5 \\
\hline
 & 2As + 16OH^- + 5ClO^- + 5H_2O & \rightleftharpoons & 2AsO_4^{3-} + 8H_2O + 5Cl^- + 10OH^- & \\
 & 2As + 6OH^- + 5ClO^- & \rightleftharpoons & 2AsO_4^{3-} + 3H_2O + 5Cl^- & \\
 & 2As + 6NaOH + 5NaClO & \rightleftharpoons & 2Na_3AsO_4 + 3H_2O + 5NaCl &
\end{array}$$

Esercizio 3

50 ml di una soluzione di H_2O_2 sono diluiti con acqua ad un volume di 1 l. 50 ml di quest'ultima soluzione sono titolati, in ambiente acido per acido solforico, con una soluzione di $KMnO_4$ 0.1 N, il cui volume richiesto e' di 18.2 ml. Calcolare la concentrazione di acqua ossigenata nella soluzione originaria espressa in g/l ed il volume in ml, a c.n., di O_2 che si sviluppa da 1 ml di quella soluzione ($2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$).

SVOLGIMENTO

Dati:

V_0	$50 \times 10^{-3}\ l$
V_1	$1\ l$
V_2	$50 \times 10^{-3}\ l$
N	$0.1\ eq/l$
V_3	$18.2 \times 10^{-3}\ l$

Altri simboli utilizzati:

$C_{H_2O_2}^{g/l}$	concentrazione di H_2O_2 in g/l
n^0	numero di moli di H_2O_2 contenute nel volume V_0
$G_{H_2O_2}$	peso di H_2O_2 in g contenuto nel volume V_0
n_2	numero di moli di H_2O_2 contenute nel volume V_2
$n_{eq,2}$	numero di equivalenti di H_2O_2 contenuti nel volume V_2
$M_{H_2O_2}$	peso molecolare di H_2O_2
V_{O_2}	volume di ossigeno sviluppato da 1 ml di soluzione
T	temperatura normale: $0\ C = 273\ K$
P	pressione normale: 1 atm
R	costante dei gas: $0.082\ (l\,atm)/(mol\,K)$

Calcolo della concentrazione di H_2O_2 in g/l

$$\begin{aligned} C^{g/l}_{H_2O_2} &= \frac{G_{H_2O_2}}{V_0} \\ &= \frac{n^0 M_{H_2O_2}}{V_0} \\ &= \frac{\frac{n_2}{V_2} V_1 M_{H_2O_2}}{V_0} \\ &= \frac{\frac{\frac{n_{eq,2}}{2}}{V_2} V_1 M_{H_2O_2}}{V_0} \\ &= \frac{\frac{\frac{NV_3}{2}}{V_2} V_1 M_{H_2O_2}}{V_0} \\ &= 12.38\ g/l \end{aligned}$$

Calcolo del volume di ossigeno sviluppato da un ml di soluzione

$$\begin{aligned} V_{O_2} &= \boxed{\begin{array}{l}\text{moli di ossigeno liberate} \\ \text{da 1 } ml \text{ di soluzione}\end{array}} \frac{RT}{P} \\ &= \frac{1}{2} \boxed{\begin{array}{l}\text{moli di } H_2O_2 \text{ contenute} \\ \text{in 1 } ml \text{ di soluzione}\end{array}} \frac{RT}{P} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\frac{C^{g/l}_{H_2O_2}}{1 \times 10^3}}{M_{H_2O_2}} \frac{RT}{P} \\ &= 4.08 \times 10^{-3}\ l \end{aligned}$$

Esercizio 4

Un composto ionico AB_2 si dissocia completamente in H_2O in A^{2+} e B^-. Calcolare la pressione osmotica a 25 C di una soluzione acquosa di AB_2 che presenta un innalzamento ebullioscopico di 0.35 C. La k_{eb} dell'H_2O e' di 0.512 ($K\ kg)/mol$ e la soluzione e' al 12.75 % in peso con densita' di 1.10 g/ml.

SVOLGIMENTO

Dati:

ΔT_{eb}	0.35 C
k_{eb}	0.512 ($K\ kg)/mol$
%	12.75
d	1.10 g/ml
T	25 $C = 298\ K$

Altri simboli:

Π	pressione osmotica in atm
C	molarita'
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$
n_{AB_2}	numero di moli di AB_2
G	peso della soluzione in g
G_{AB_2}	peso di AB_2 in g
M_{AB_2}	peso molecolare di AB_2 in g/mol
m	molalita'
m_{AB_2}	molalita' di AB_2
G_{H_2O}	peso dell'acqua in g
V	volume della soluzione in l

$$AB_2 \rightleftharpoons A^{2+} + 2B^-$$

$$\begin{aligned}
\Pi &= CRT \\
&= ([A^{2+}] + 2[B^-])RT \\
&= 3[AB_2]RT \\
&= 3\frac{n_{AB_2}}{V}RT \\
&= 3\frac{n_{AB_2}}{\frac{10^{-3}G}{d}}RT \\
&= 3\frac{\frac{G_{AB_2}}{M_{AB_2}}}{\frac{10^{-3}G}{d}}RT \\
&= 3\frac{\frac{\frac{G\%}{10^2}}{M_{AB_2}}}{\frac{10^{-3}G}{d}}RT \\
&= 3\frac{\frac{\frac{\%}{10^2}}{M_{AB_2}}}{\frac{10^{-3}}{d}}RT \qquad (1)
\end{aligned}$$

Per trovare M_{AB_2} si utilizzano i dati relativi all'innalzamento ebullioscopico:

$$\begin{aligned}
\Delta T_{eb} &= k_{eb}m \\
&= k_{eb}3m_{AB_2} \\
&= k_{eb}3\frac{n_{AB_2}}{10^{-3}G_{H_2O}} \\
&= k_{eb}3\frac{\frac{G_{AB_2}}{M_{AB_2}}}{10^{-3}G_{H_2O}} \\
&= k_{eb}3\frac{\frac{G\%10^{-2}}{M_{AB_2}}}{10^{-3}G_{H_2O}} \\
&= k_{eb}3\frac{\frac{G\%10^{-2}}{M_{AB_2}}}{10^{-3}G(100-\%)10^{-2}}
\end{aligned}$$

$$= k_{eb} 3 \frac{\frac{\% 10^{-2}}{M_{AB_2}}}{(100 - \%)10^{-5}}$$

da cui:

$$M_{AB_2} = \frac{3k_{eb}\%}{\Delta T_{eb}(100 - \%)10^{-3}}$$

Sostituendo in (1) si ottiene:

$$\Pi = 16.03\ atm$$

Esercizio 5

Avendo a disposizione soluzioni da un litro, tutte a concentrazione 0.1 M, di CH_3COOH, KOH, H_2SO_4 e NH_3 preparare due soluzioni tampone rispettivamente a $pH = 4.00$ e a $pH = 10.00$, sapendo che la costante di dissociazione per CH_3COOH e' $K_A = 1.78 \times 10^{-5}$ e che la costante di dissociazione per NH_3 e' $K_B = 1.79 \times 10^{-5}$.

SVOLGIMENTO

Dati:

V_0	$1\ l$
C_0	$0.1M$
pH_A	4.00
pH_B	10.00
K_A	1.78×10^{-5}
K_B	1.79×10^{-5}

Altri simboli:

V_{CH_3COOH}	volume di acido acetico in l
V_{KOH}	volume di KOH in l
$V_{H_2SO_4}$	volume di H_2SO_4 in l
V_{NH_3}	volume di NH_3 in l
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

Tampone a $pH = 4.00$

$$\begin{array}{lllll} & CH_3COOH & +OH^- & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- \quad +H_2O \\ t=0 & [CH_3COOH]_{t=0} & [OH^-]_{t=0} & & 0 \\ t=\infty & [CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) & [OH^-] & & [OH^-]_{t=0} - [OH^-] \end{array}$$

$$K = \frac{[OH^-]_{t=0} - [OH^-]}{([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]))[OH^-]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][OH^-]} \\
&= \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH][OH^-][H^+]} \\
&= \frac{K_A}{K_w} \\
&= 1.78 \times 10^9
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K \to \infty \quad &\Rightarrow \quad \text{la reazione puo' essere considerata completa} \\
&\Rightarrow \quad [OH^-] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [OH^-]_{t=0} < [CH_3COOH]_{t=0} \\ [OH^-]_{t=0} - [CH_3COOH]_{t=0} & \text{se } [OH^-]_{t=0} > [CH_3COOH]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}$$

Assumendo: $[OH^-]_{t=0} < [CH_3COOH]_{t=0}$ si ha:

$$\begin{aligned}
K = \frac{K_A}{K_w} &\approx \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})[OH^-]} \\
&= \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})\frac{K_w}{[H^+]}} \\
&= \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})\frac{K_w}{10^{-pH_A}}} \\
\frac{K_A}{K_w}\frac{K_w}{10^{-pH_A}} &= \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})} \\
\frac{K_A}{10^{-pH_A}} &= \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})} \\
\frac{10^{-pH_A}}{K_A} &= \frac{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})}{[OH^-]_{t=0}} \\
\frac{10^{-pH_A}}{K_A} &= \frac{[CH_3COOH]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}} - 1 \\
\frac{[CH_3COOH]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}} &= \frac{10^{-pH_A}}{K_A} + 1 \\
\frac{\frac{C_0 V_{CH_3COOH}}{V_{CH_3COOH}+V_{KOH}}}{\frac{C_0 V_{KOH}}{V_{CH_3COOH}+V_{KOH}}} &= \frac{10^{-pH_A}}{K_A} + 1 \\
\frac{V_{CH_3COOH}}{V_{KOH}} &= \frac{10^{-pH_A}}{K_A} + 1 = 6.62
\end{aligned}$$

Tampone a $pH = 10.00$

$$\begin{array}{llll} & NH_3 & +H^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ \\ t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & 0 \\ t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & [H^+]_{t=0} - [H^+] \end{array}$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\ &= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\ &= \frac{K_B}{K_w} \\ &= 1.79 \times 10^9 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{lll} K \to \infty & \Rightarrow & \text{la reazione puo' essere considerata completa} \\ & \Rightarrow & [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} < [NH_3]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} > [NH_3]_{t=0} \end{cases} \end{array}$$

Assumendo: $[H^+]_{t=0} < [NH_3]_{t=0}$ si ha:

$$\begin{aligned} K = \frac{K_B}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})[H^+]} \\ &= \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})10^{-pH_B}} \\ \frac{K_B}{K_w}10^{-pH_B} &= \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})} \\ \frac{K_w}{K_B}\frac{1}{10^{-pH_B}} &= \frac{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})}{[H^+]_{t=0}} \\ \frac{K_w}{K_B}\frac{1}{10^{-pH_B}} &= \frac{[NH_3]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} - 1 \\ \frac{[NH_3]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} &= \frac{K_w}{K_B}\frac{1}{10^{-pH_B}} + 1 \\ \frac{\frac{C_0 V_{NH_3}}{V_{NH_3}+V_{H_2SO_4}}}{\frac{2C_0 V_{H_2SO_4}}{V_{NH_3}+V_{H_2SO_4}}} &= \frac{K_w}{K_B}\frac{1}{10^{-pH_B}} + 1 \\ \frac{V_{NH_3}}{2V_{H_2SO_4}} &= \frac{K_w}{K_B}\frac{1}{10^{-pH_B}} + 1 \\ \frac{V_{NH_3}}{V_{H_2SO_4}} &= 2\left(\frac{K_w}{K_B}\frac{1}{10^{-pH_B}} + 1\right) = 13.17 \end{aligned}$$

2^a prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Autunnale – a.a. 1993-1994

Esercizio 1

Per combustione di 0.430 g di un composto organico che contiene $\{C,\ H,\ S\}$ si ottengono 0.3 g di CO_2 e 0.184 g di H_2O. La SO_2 liberata da 0.3 g dello stesso composto ed assorbita su H_2O, richiede per la titolazione 40.5 ml di $NaOH$ 0.35 N. Il peso molecolare e' stato ottenuto sperimentalmente nel seguente modo: il volume di 0.825 g della sostanza allo stato gassoso e' di 114 ml alla temperatura di 150 C ed alla pressione di 754 $mmHg$. Determinare la formula empirica e quella molecolare.

SVOLGIMENTO

Dati:

G_1	$0.430\ g$
G_{CO_2}	$0.3\ g$
G_{H_2O}	$0.184\ g$
G_2	$0.3\ g$
V_{NaOH}	$40.5 \times 10^{-3}\ l$
N_{NaOH}	$0.35\ eq/l$
G_3	$0.825\ g$
V_2	$114 \times 10^{-3}\ l$
T	$150\ C = 423\ K$
P	$750\ torr = 750/760\ atm$

Altri simboli:

n	numero di moli del composto organico
M_{CO_2}	peso molecolare di CO_2: 44 g/mol
M_{H_2O}	peso molecolare di H_2O: 18 g/mol
M_C	peso atomico di C: 12 g/mol
M_H	peso atomico di H: 1.0 g/mol
M_S	peso atomico di S: 32 g/mol
M	peso molecolare del composto organico in g/mol
i	numero di unita' formula minima per formula molecolare

$$nC_xH_yS_z + O_2 \rightarrow nxCO_2 + \frac{ny}{2}H_2O + nzSO_2$$

$$\begin{aligned} nx &= G_{CO_2}/M_{CO_2} \\ \frac{ny}{2} &= G_{H_2O}/M_{H_2O} \\ nz &= \boxed{\text{moli di } SO_2} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \boxed{\text{moli di } S} \\
&= \frac{\boxed{\text{grammi di } S}}{M_S} \\
&= \frac{\boxed{\text{grammi di composto}} - \boxed{\text{grammi di } C} - \boxed{\text{grammi di } H}}{M_S} \\
&= \frac{G_1 - nxM_C - nyM_H}{M_S} \\
&= \frac{G_1 - \frac{G_{CO_2}}{M_{CO_2}} M_C - 2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}} M_H}{M_S}
\end{aligned}
$$

Da quanto sopra si ricava:

$$
\begin{cases}
\frac{y}{x} = \frac{2G_{H_2O}/M_{H_2O}}{G_{CO_2}/M_{CO_2}} = 3 \\
\\
\frac{z}{x} = \frac{\frac{G_1 - \frac{G_{CO_2}}{M_{CO_2}} M_C - 2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}} M_H}{M_S}}{G_{CO_2}/M_{CO_2}} = 1.5
\end{cases}
$$

Quindi la formula minima e':

$$CH_3S_{1.5} \equiv C_2H_6S_3$$

Per la formula molecolare:

$$
\begin{aligned}
PV &= nRT \\
&= \frac{G_3}{M} RT \\
&= \frac{G_3}{i(2M_C + 6M_H + 3M_S)} RT \\
i &= \frac{G_3}{2M_C + 6M_H + 3M_S} \frac{RT}{PV} \\
&= 2
\end{aligned}
$$

Quindi la formula molecolare e':

$$C_4H_{12}S_6$$

Esercizio 2

Si hanno 0.8 l di una soluzione 0.1 M di CH_3COOH.
Determinare :

a) il volume di CH_3COONa 1.00 M da aggiungere per ottenere un pH pari a 5.10

b) il pH al punto di equivalenza per aggiunta di $NaOH$ 0.5 M

c) la pressione osmotica, a 25 C, della soluzione iniziale dopo aggiunta di 1.0 g di KCl (il volume della soluzione non varia per l'aggiunta del sale)

$K_A = 1.78 \times 10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_1	$0.8\ l$
$C^0_{CH_3COOH}$	$0.1\ M$
$C^0_{CH_3COO^-}$	$1.0\ M$
pH_1	5.1
C^0_{NaOH}	$0.5\ M$
T	$25\ C = 298\ K$
G_1	$1\ g$
K_A	1.78×10^{-5}

Altri simboli:

K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}
n_{NaOH}	numero di moli di $NaOH$
n_{CH_3COOH}	numero di moli di CH_3COOH
V	volume totale di soluzione in l
C	concentrazione totale ("colligativa") in mol/l
R	costante dei gas: $0.082\ (l\, atm)/(mol\, K)$
M_{KCl}	peso molecolare di KCl in g/mol
n_{KCl}	numero di moli di KCl
n_{K^+}	numero di moli di K^+
n_{Cl^-}	numero di moli di Cl^-

(a)

$$\begin{array}{lllll} & CH_3COOH & \overset{K_A}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H^+ \\ t=0 & [CH_3COOH]_{t=0} & & [CH_3COO^-]_{t=0} & \approx 0 \\ t=\infty & [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] & & [CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+] & [H^+] \end{array}$$

$$K_A = \frac{([CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+])[H^+]}{([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+])}$$

$$\left.\begin{array}{l} K_A \to 0 \\ [CH_3COO^-]_{t=0} > 0 \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad [H^+] \approx 0$$

$$\Rightarrow \quad \begin{array}{l} [CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+] \approx [CH_3COO^-]_{t=0} \\ [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] \approx [CH_3COOH]_{t=0} \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_A &\approx \frac{[CH_3COO^-]_{t=0}[H^+]}{[CH_3COOH]_{t=0}} \\ \frac{[CH_3COO^-]_{t=0}}{[CH_3COOH]_{t=0}} &\approx \frac{K_A}{[H^+]} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{K_A}{10^{-pH_1}} \\
\frac{\frac{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}}{V_1+V_{CH_3COO^-}}}{\frac{C^0_{CH_3COOH}V_1}{V_1+V_{CH_3COO^-}}} &\approx \frac{K_A}{10^{-pH_1}} \\
\frac{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}}{C^0_{CH_3COOH}V_1} &\approx \frac{K_A}{10^{-pH_1}} \\
V_{CH_3COO^-} &\approx \frac{C^0_{CH_3COOH}V_1}{C^0_{CH_3COO^-}}\frac{K_A}{10^{-pH_1}} \\
&= 179.2 \times 10^{-3}\ l
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{array}{lllll}
 & CH_3COOH & +OH^- \quad \stackrel{K}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H_2O \\
t=0 & [CH_3COOH]_{t=0} & [OH^-]_{t=0} & 0 & \\
t=\infty & [CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) & [OH^-] & [OH^-]_{t=0} - [OH^-] &
\end{array}
$$

$$
K = \frac{[OH^-]_{t=0} - [OH^-]}{([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]))[OH^-]}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][OH^-]} \\
&= \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH][OH^-][H^+]} \\
&= \frac{K_A}{K_w} \\
&= 1.78 \times 10^9 \to \infty \\
&\Rightarrow \text{la reazione puo' essere considerata completa}
\end{aligned}
$$

Inoltre: all'equivalenza vale:

$$
[CH_3COOH]_{t=0} = [OH^-]_{t=0}
$$

Da quanto sopra segue:

$$
\begin{aligned}
[OH^-] &\approx 0 \\
[CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) &= [OH^-] \\
[OH^-]_{t=0} - [OH^-] &\approx [OH^-]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[OH^-]_{t=0} - [OH^-]}{([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]))[OH^-]} \\
&\approx \frac{[OH^-]_{t=0}}{[OH^-]^2}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
[OH^-] &\approx \left(\frac{[OH^-]_{t=0}}{K}\right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\frac{[OH^-]_{t=0}}{\frac{K_A}{K_w}}\right)^{\frac{1}{2}} \\
pH &= -\log([H^+]) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{\left(\frac{[OH^-]_{t=0}}{\frac{K_A}{K_w}}\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{\left(\frac{\frac{n_{NaOH}}{V}}{\frac{K_A}{K_w}}\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{\left(\frac{\frac{n_{CH_3COOH}}{V}}{\frac{K_A}{K_w}}\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{\left(\frac{\frac{C^0_{CH_3COOH}V_1}{V_1+V_{NaOH}}}{\frac{K_A}{K_w}}\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{\left(\frac{\frac{C^0_{CH_3COOH}V_1}{V_1+n_{NaOH}\frac{1}{C^0_{NaOH}}}}{\frac{K_A}{K_w}}\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{\left(\frac{\frac{C^0_{CH_3COOH}V_1}{V_1+n_{CH_3COOH}\frac{1}{C^0_{NaOH}}}}{\frac{K_A}{K_w}}\right)^{\frac{1}{2}}}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= -\log\left(\frac{K_w}{\left(\frac{\frac{C^0_{CH_3COOH}V_1}{V_1+(C^0_{CH_3COOH}V_1)\frac{1}{C^0_{NaOH}}}}{\frac{K_A}{K_w}}\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \\
&= 8.84
\end{aligned}
$$

(c)

$$
\begin{aligned}
\Pi &= CRT \\
&= ([CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+] + [K^+] + [Cl^-])RT
\end{aligned}
$$

Per trovare $[CH_3COOH]$ $[CH_3COO^-]$ e $[H^+]$:

$$
\begin{array}{lllll}
 & CH_3COOH & \overset{K_A}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H^+ \\
t=0 & [CH_3COOH]_{t=0} & & 0 & \approx 0 \\
t=\infty & \approx [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] & & \approx [H^+] & [H^+]
\end{array}
$$

$$
K_A \approx \frac{[H^+]^2}{([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+])}
$$

$$
\begin{aligned}
K_A \to 0 \quad \Rightarrow \quad & [H^+] \approx 0 \\
& [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] \approx [CH_3COOH]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K_A &\approx \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]_{t=0}} \\
[H^+]^2 &\approx K_A[CH_3COOH]_{t=0} \\
[H^+] &\approx (K_A[CH_3COOH]_{t=0})^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Pi &= ([CH_3COOH]_{t=0} + 2\,(K_A[CH_3COOH]_{t=0})^{\frac{1}{2}} + [K^+] + [Cl^-])RT \\
&= \left(C^0_{CH_3COOH} + 2\left(K_A C^0_{CH_3COOH}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{n_{K^+}}{V} + \frac{n_{Cl^-}}{V}\right) RT \\
&= \left(C^0_{CH_3COOH} + 2\left(K_A C^0_{CH_3COOH}\right)^{\frac{1}{2}} + 2\frac{n_{KCl}}{V}\right) RT \\
&= \left(C^0_{CH_3COOH} + 2\left(K_A C^0_{CH_3COOH}\right)^{\frac{1}{2}} + 2\frac{\frac{G_1}{M_{KCl}}}{V}\right) RT \\
&= 3.33\ atm
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Scrivere e bilanciare le seguenti reazioni di ossidoriduzione:

a) il trisolfuro di arsenico viene attaccato dall'acido clorico acquoso con formazione di acido arsenico, zolfo ed acido cloridrico

b) trattando l'ipoclorito di sodio con iodio in soluzione basica per idrossido di sodio, si ottengono cloruro e iodato di sodio

SVOLGIMENTO

(a)

La reazione non bilanciata e':

$$As_2S_3 + HClO_3 \rightleftharpoons 2H_3AsO_4 + 3S + HCl$$

NOTA: nel As_2S_3 sia l'arsenico che lo zolfo vengono ossidati. La cosa piu' conveniente e' quella di scrivere un'unica semireazione di ossidazione.

$$\begin{array}{rccclr}
\text{OX:} & As_2S_3 + 8H_2O & \rightleftharpoons & 2H_3AsO_4 + 3S + 10e^- + 10H^+ & \times 3 \\
\text{RED:} & ClO_3^- + 6e^- + 6H^+ & \rightleftharpoons & Cl^- + 3H_2O & \times 5 \\
\hline
 & 3As_2S_3 + 24H_2O + 5ClO_3^- + 30H^+ & \rightleftharpoons & 6H_3AsO_4 + 9S + 30H^+ + 5Cl^- + 15H_2O & \\
 & 3As_2S_3 + 9H_2O + 5ClO_3^- & \rightleftharpoons & 6H_3AsO_4 + 9S + 5Cl^- & \\
 & 3As_2S_3 + 9H_2O + 5HClO_3 & \rightleftharpoons & 6H_3AsO_4 + 9S + 5NaCl &
\end{array}$$

(b)

La reazione non bilanciata e':

$$NaClO + I_2 + NaOH \rightleftharpoons NaCl + NaIO_3$$

$$\begin{array}{rccclr}
\text{OX:} & I_2 + 12OH^- & \rightleftharpoons & 2IO_3^- + 10e^- + 6H_2O & \\
\text{RED:} & ClO^- + 2e^- + H_2O & \rightleftharpoons & Cl^- + 2OH^- & \times 5 \\
\hline
 & I_2 + 12OH^- + 5ClO^- + 5H_2O & \rightleftharpoons & 2IO_3^- + 6H_2O + 5Cl^- + 10OH^- & \\
 & I_2 + 2OH^- + 5ClO^- & \rightleftharpoons & 2IO_3^- + H_2O + 5Cl^- & \\
 & I_2 + 2NaOH + 5NaClO & \rightleftharpoons & 2NaIO_3 + H_2O + 5NaCl &
\end{array}$$

Esercizio 4

Una soluzione 0.1 M di un sale di nickel viene trattata con un eccesso di cobalto metallico. Sapendo che il potenziale standard di riduzione della coppia Ni^{2+}/Ni e' di $-0.25\ V$ e che quello della coppia Co^{2+}/Co e' di $-0.277\ V$, calcolare la concentrazione degli ioni Ni^{2+} all'equilibrio:

$$Co + Ni^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Ni$$

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{Ni^{2+}}$	$0.1\ M$
$E^0_{Ni^{2+}/Ni}$	$-0.250\ V$
$E^0_{Co^{2+}/Co}$	$-0.277\ V$

Altri simboli:

R	costante dei gas: 8.3143 $J/(mol\,K)$
F	costante di Faraday: 96500 C/mol
T	temperatura: 25 C = 298 K

$$\begin{array}{llllll}
 & Ni^{2+}+ & Co & \rightleftharpoons & Ni+ & Co^{2+} \\
t=0 & [Ni^{2+}]_{t=0} & & & & 0 \\
t=\infty & [Ni^{2+}] & & & & [Ni^{2+}]_{t=0}-[Ni^{2+}]
\end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
Ni^{2+}+2e^- & \rightleftharpoons & Ni \\
Co^{2+}+2e^- & \rightleftharpoons & Co
\end{array}$$

All'equilibrio deve valere:

$$\begin{array}{rcl}
E_{Ni^{2+}/Ni} & = & E_{Co^{2+}/Co} \\
E^0_{Ni^{2+}/Ni}+\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Ni^{2+}]}{1}\right) & = & E^0_{Co^{2+}/Co}+\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Co^{2+}]}{1}\right) \\
E^0_{Ni^{2+}/Ni}+\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Ni^{2+}]}{1}\right) & = & E^0_{Co^{2+}/Co}+\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Ni^{2+}]_{t=0}-[Ni^{2+}]}{1}\right) \\
E^0_{Ni^{2+}/Ni}+\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Ni^{2+}]}{1}\right) & = & E^0_{Co^{2+}/Co}+\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{C^0_{Ni^{2+}}-[Ni^{2+}]}{1}\right) \\
\frac{RT}{2F}\ln\left(C^0_{Ni^{2+}}-[Ni^{2+}]\right)-\frac{RT}{2F}\ln\left([Ni^{2+}]\right) & = & E^0_{Ni^{2+}/Ni}-E^0_{Co^{2+}/Co} \\
\frac{RT}{2F}\left(\ln\left(C^0_{Ni^{2+}}-[Ni^{2+}]\right)-\ln\left([Ni^{2+}]\right)\right) & = & E^0_{Ni^{2+}/Ni}-E^0_{Co^{2+}/Co} \\
\ln\left(C^0_{Ni^{2+}}-[Ni^{2+}]\right)-\ln\left([Ni^{2+}]\right) & = & \frac{E^0_{Ni^{2+}/Ni}-E^0_{Co^{2+}/Co}}{\frac{RT}{2F}} \\
\ln\left(\frac{C^0_{Ni^{2+}}-[Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}]}\right) & = & \frac{E^0_{Ni^{2+}/Ni}-E^0_{Co^{2+}/Co}}{\frac{RT}{2F}} \\
\frac{C^0_{Ni^{2+}}-[Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}]} & = & \exp\left(\frac{E^0_{Ni^{2+}/Ni}-E^0_{Co^{2+}/Co}}{\frac{RT}{2F}}\right) \\
\frac{C^0_{Ni^{2+}}}{[Ni^{2+}]}-1 & = & \exp\left(\frac{E^0_{Ni^{2+}/Ni}-E^0_{Co^{2+}/Co}}{\frac{RT}{2F}}\right) \\
\frac{C^0_{Ni^{2+}}}{[Ni^{2+}]} & = & \exp\left(\frac{E^0_{Ni^{2+}/Ni}-E^0_{Co^{2+}/Co}}{\frac{RT}{2F}}\right)+1
\end{array}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[Ni^{2+}]}{C^0_{Ni^{2+}}} &= \left(\exp\left(\frac{E^0_{Ni^{2+}/Ni} - E^0_{Co^{2+}/Co}}{\frac{RT}{2F}}\right) + 1\right)^{-1} \\
[Ni^{2+}] &= C^0_{Ni^{2+}}\left(\exp\left(\frac{E^0_{Ni^{2+}/Ni} - E^0_{Co^{2+}/Co}}{\frac{RT}{2F}}\right) + 1\right)^{-1} \\
&= 1.09 \times 10^{-2}\ mol/l
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Per la reazione:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

si ha equilibrio ad una data temperatura quando, partendo da una mole di azoto e tre moli di idrogeno la frazione molare di ammoniaca e' 0.09 ad una pressione totale di 150 atm. Calcolare la K_P della reazione.

SVOLGIMENTO

Dati:

$n^0_{N_2}$	1.0 mol
$n^0_{H_2}$	3.0 mol
x_{NH_3}	0.09
P	150 atm

Altri simboli:

x_{N_2}	frazione molare di N_2
x_{H_2}	frazione molare di H_2
n_T	numero totale di moli
n_{NH_3}	numero di moli di ammoniaca
n_{N_2}	numero di moli di azoto
n_{H_2}	numero di moli di idrogeno

$$
\begin{aligned}
K_P &= \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} p^3_{H_2}} \\
&= \frac{(x_{NH_3}P)^2}{x_{N_2}P\,(x_{H_2})^3} \\
&= \frac{1}{P^2}\,\frac{x^2_{NH_3}}{x_{N_2}x^3_{H_2}} \qquad (1)
\end{aligned}
$$

Per trovare x_{N_2} e x_{H_2}:

	N_2+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
$t=0$	$n_{N_2(t=0)}$	$n_{H_2(t=0)}$		0
$t=\infty$	$n_{N_2(t=0)} - \frac{1}{2}n_{NH_3}$	$n_{H_2(t=0)} - \frac{3}{2}n_{NH_3}$		n_{NH_3}

$$
\begin{aligned}
x_{NH_3} n_T &= n_{NH_3} \\
x_{NH_3}\left(n_{N_2(t=0)} - \frac{1}{2}n_{NH_3} + n_{H_2(t=0)} - \frac{3}{2}n_{NH_3} + n_{NH_3}\right) &= n_{NH_3} \\
x_{NH_3}\left(n^0_{N_2} + n^0_{H_2} - n_{NH_3}\right) &= n_{NH_3} \\
x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2} - x_{NH_3} n_{NH_3} &= n_{NH_3} \\
x_{NH_3} n_{NH_3} + n_{NH_3} &= x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2} \\
n_{NH_3}\left(x_{NH_3} + 1\right) &= x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2} \\
n_{NH_3} &= \frac{x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2}}{\left(x_{NH_3} + 1\right)}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
x_{N_2} &= \frac{n_{N_2(t=0)} - \frac{1}{2}n_{NH_3}}{n_T} \\
&= \frac{n_{N_2(t=0)} - \frac{1}{2}n_{NH_3}}{\left(n_{N_2(t=0)} - \frac{1}{2}n_{NH_3} + n_{H_2(t=0)} - \frac{3}{2}n_{NH_3} + n_{NH_3}\right)} \\
&= \frac{n^0_{N_2} - \frac{1}{2}n_{NH_3}}{\left(n^0_{N_2} + n^0_{H_2} - n_{NH_3}\right)} \\
&= \frac{n^0_{N_2} - \frac{1}{2}n_{NH_3}}{\left(n^0_{N_2} + n^0_{H_2} - \frac{x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2}}{\left(x_{NH_3}+1\right)}\right)} \\
&= \frac{n^0_{N_2} - \frac{1}{2}\frac{x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2}}{\left(x_{NH_3}+1\right)}}{\left(n^0_{N_2} + n^0_{H_2} - \frac{x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2}}{\left(x_{NH_3}+1\right)}\right)} \\
x_{H_2} &= \frac{n_{H_2(t=0)} - \frac{3}{2}n_{NH_3}}{n_T} \\
&= \frac{n_{H_2(t=0)} - \frac{3}{2}n_{NH_3}}{\left(n_{N_2(t=0)} - \frac{1}{2}n_{NH_3} + n_{H_2(t=0)} - \frac{3}{2}n_{NH_3} + n_{NH_3}\right)} \\
&= \frac{n^0_{H_2} - \frac{3}{2}n_{NH_3}}{\left(n^0_{N_2} + n^0_{H_2} - n_{NH_3}\right)} \\
&= \frac{n^0_{H_2} - \frac{3}{2}n_{NH_3}}{\left(n^0_{N_2} + n^0_{H_2} - \frac{x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2}}{\left(x_{NH_3}+1\right)}\right)} \\
&= \frac{n^0_{H_2} - \frac{3}{2}\frac{x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2}}{\left(x_{NH_3}+1\right)}}{\left(n^0_{N_2} + n^0_{H_2} - \frac{x_{NH_3} n^0_{N_2} + x_{NH_3} n^0_{H_2}}{\left(x_{NH_3}+1\right)}\right)}
\end{aligned}
$$

Sostituendo in (1):

$$
\begin{aligned}
K_P &= \frac{1}{P^2}\,\frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2}x_{H_2}^3} \\
&= \frac{1}{P^2}\,\frac{x_{NH_3}^2}{\left(\frac{n_{N_2}^0-\frac{1}{2}\frac{x_{NH_3}n_{N_2}^0+x_{NH_3}n_{H_2}^0}{\left(x_{NH_3}+1\right)}}{\left(n_{N_2}^0+n_{H_2}^0-\frac{x_{NH_3}n_{N_2}^0+x_{NH_3}n_{H_2}^0}{\left(x_{NH_3}+1\right)}\right)}\right)\left(\frac{n_{H_2}^0-\frac{3}{2}\frac{x_{NH_3}n_{N_2}^0+x_{NH_3}n_{H_2}^0}{\left(x_{NH_3}+1\right)}}{\left(n_{N_2}^0+n_{H_2}^0-\frac{x_{NH_3}n_{N_2}^0+x_{NH_3}n_{H_2}^0}{\left(x_{NH_3}+1\right)}\right)}\right)^3} \\
&= 4.98\times 10^{-6}\ atm^{-2}
\end{aligned}
$$

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione straordinaria di dicembre – a.a. 1993-1994

Esercizio 1

Scrivere e bilanciare le seguenti reazioni di ossidoriduzione:

a) il solfuro di arsenico (V) viene ossidato dall'acido nitrico a zolfo elementare. Dalla reazione si formano inoltre acido ortoarsenico ed ossido di azoto

b) il tricloruro di iodio in acqua si decompone con formazione di acido iodico, acido cloridrico e iodio

c) lo zolfo in soluzione alcalina (per $NaOH$) disproporziona a solfuro e tiosolfato di sodio

SVOLGIMENTO

(a)

La reazione non bilanciata e':

$$As_2S_5 + HNO_3 \rightleftharpoons S + NO + H_3AsO_4$$

$$\begin{array}{lccccr}
\text{OX:} & As_2S_5 + 8H_2O & \rightleftharpoons & 2H_3AsO_4 + 5S + 10e^- + 10H^+ & \times 3 \\
\text{RED:} & NO_3^- + 3e^- + 4H^+ & \rightleftharpoons & NO + 2H_2O & \times 10 \\
\hline
 & 3As_2S_5 + 24H_2O + 10NO_3^- + 40H^+ & \rightleftharpoons & 6H_3AsO_4 + 15S + 30H^+ + 10NO + 20H_2O & \\
 & 3As_2S_5 + 4H_2O + 10NO_3^- + 10H^+ & \rightleftharpoons & 6H_3AsO_4 + 15S + 10NO & \\
 & 3As_2S_5 + 4H_2O + 10HNO_3 & \rightleftharpoons & 6H_3AsO_4 + 15S + 10NO &
\end{array}$$

(b)

La reazione non bilanciata e':

$$ICl_3 + H_2O \rightleftharpoons HIO_3 + I_2 + HCl$$

NOTA: si tratta di una disproporzione dello iodio.

$$\begin{array}{lcccr}
\text{OX:} & ICl_3 + 3H_2O & \rightleftharpoons & HIO_3 + 3HCl + 2e^- + 2H^+ & \times 3 \\
\text{RED:} & 2ICl_3 + 6e^- + 6H^+ & \rightleftharpoons & I_2 + 6HCl & \\
\hline
 & 5ICl_3 + 9H_2O + 6H^+ & \rightleftharpoons & 3HIO_3 + 15HCl + 6H^+ + I_2 & \\
 & 5ICl_3 + 9H_2O & \rightleftharpoons & 3HIO_3 + 15HCl + I_2 &
\end{array}$$

(c)

La reazione non bilanciata e':

$$S + NaOH \rightleftharpoons Na_2S_2O_3 + Na_2S$$

$$\begin{array}{lcccr}
\text{OX:} & 2S + 6OH^- & \rightleftharpoons & S_2O_3^{2-} + 4e^- + 3H_2O & \\
\text{RED:} & S + 2e^- & \rightleftharpoons & S^{2-} & \times 2 \\
\hline
 & 4S + 6OH^- & \rightleftharpoons & S_2O_3^{2-} + 3H_2O + 2S^{2-} & \\
 & 4S + 6NaOH & \rightleftharpoons & Na_2S_2O_3 + 3H_2O + 2Na_2S &
\end{array}$$

Esercizio 2

Quale volume di ammoniaca al 20.49 % in peso, densita' 0.924 kg/l, e' necessario per salificare completamente 50 ml di una soluzione di HCl al 10.17 % in peso, con densita' 1.05 kg/l? Calcolare il pH finale della soluzione ($K_B = 1.8 \times 10^{-5}$).

SVOLGIMENTO

Dati:

$(\%)_{NH_3}$	20.49
d_{NH_3}	0.924 kg/l
V_{HCl}	50 ml
$(\%)_{HCl}$	10.17
d_{HCl}	1.05 kg/l
K_B	1.8×10^{-5}

Altri simboli:

V_{NH_3}	volume di ammoniaca in ml
n_{NH_3}	moli di ammoniaca
n_{HCl}	moli di acido cloridrico
G_{NH_3}	peso di ammoniaca pura in g
G_{HCl}	peso di acido cloridrico in g
G_{sol,NH_3}	peso di soluzione di ammoniaca in g
$G_{sol,HCl}$	peso di soluzione di acido cloridrico in g
M_{NH_3}	peso molecolare dell' ammoniaca in g/mol
M_{HCl}	peso molecolare dell' acido cloridrico in g/mol
K_w	prodotto ionico dell'acqua

$$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

$$\begin{aligned}
n_{NH_3} &= n_{HCl} \\
\frac{G_{NH_3}}{M_{NH_3}} &= \frac{G_{HCl}}{M_{HCl}} \\
\frac{\frac{G_{sol,NH_3}(\%)_{NH_3}}{100}}{M_{NH_3}} &= \frac{\frac{G_{sol,HCl}(\%)_{HCl}}{100}}{M_{HCl}} \\
\frac{\frac{V_{NH_3}d_{NH_3}(\%)_{NH_3}}{100}}{M_{NH_3}} &= \frac{\frac{V_{HCl}d_{HCl}(\%)_{HCl}}{100}}{M_{HCl}} \\
V_{NH_3} &= \frac{\frac{\frac{V_{HCl}d_{HCl}(\%)_{HCl}}{100}}{M_{HCl}}}{\frac{\frac{d_{NH_3}(\%)_{NH_3}}{100}}{M_{NH_3}}} \\
&= 13.15\,ml
\end{aligned}$$

Per il calcolo del pH:

$$
\begin{array}{llll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}
$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))[H^+]}$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_B}{K_w} \\
&= 1.8 \times 10^9
\end{aligned}
$$

$$
\begin{array}{lll}
K \to \infty & \Rightarrow & \text{la reazione puo' essere considerata completa} \\
[NH_3]_{t=0} = [HCl]_{t=0} & \Rightarrow & [NH_3]_{t=0} \approx [H^+]_{t=0} \\
 & \Rightarrow & [H^+] \approx 0 \\
 & \Rightarrow & [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
 & \Rightarrow & ([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+])) = [H^+]
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{K_B}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{[H^+]^2} \\
[H^+] &\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_B}[H^+]_{t=0}} \\
&\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_B}\frac{n_{HCl}}{(V_{HCl} + V_{NH_3}) \times 10^{-3}}} \\
&= \sqrt{\frac{K_w}{K_B}\frac{\frac{G_{HCl}}{M_{HCl}}}{(V_{HCl} + V_{NH_3}) \times 10^{-3}}} \\
&= \sqrt{\frac{K_w}{K_B}\frac{\frac{\frac{G_{sol,HCl}(\%)_{HCl}}{100}}{M_{HCl}}}{(V_{HCl} + V_{NH_3}) \times 10^{-3}}} \\
&= \sqrt{\frac{K_w}{K_B}\frac{\frac{\frac{V_{HCl}d_{HCl}(\%)_{HCl}}{100}}{M_{HCl}}}{(V_{HCl} + V_{NH_3}) \times 10^{-3}}} \\
pH &= -\log\left([H^+]\right) \\
&= -\log\left(\sqrt{\frac{K_w}{K_B}\frac{\frac{\frac{V_{HCl}d_{HCl}(\%)_{HCl}}{100}}{M_{HCl}}}{(V_{HCl} + V_{NH_3}) \times 10^{-3}}}\right) \\
&= 4.44
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Una soluzione acquosa di un non elettrolita, di peso molecolare pari a 93 g/mol, ha una pressione osmotica di 2.4 atm a 5 C. Calcolare quanto ghiaccio si separa raffreddando 100 g di soluzione a -0.3 C, sapendo che la costante crioscopica dell'acqua e' di 1.85 $C\,kg/mol$ e che la densita' della soluzione e' di 1.06 kg/l.

SVOLGIMENTO

Dati:

M	93 g/mol
Π	2.4 atm
T	$5\ C = 278\ K$
G_i	100 g
T_f	$-0.3\ C$
k_{cr}	1.85 $C\,kg/mol$
d	1.06 kg/l

Altri simboli:

R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$
$G_{H_2O,i}$	peso di H_2O nella soluzione iniziale in g
$G_{H_2O,f}$	peso di H_2O nella soluzione equilibrata a $-0.3\ C$ in g
C_i	concentrazione molare del soluto nella soluzione iniziale
V_i	volume della soluzione iniziale in l
n_{soluto}	numero di moli del soluto
G_{soluto}	peso del soluto in g
G_{ghiaccio}	peso del ghiaccio separatosi in g
m_f	molalita' della soluzione equilibrata a $-0.3\ C$

$$
\begin{aligned}
G_{\text{ghiaccio}} &= G_{H_2O,i} - G_{H_2O,f} \\
&= (G_i - G_{\text{soluto}}) - n_{\text{soluto}} \frac{1}{m_f} 10^3 \\
&= (G_i - n_{\text{soluto}} M) - n_{\text{soluto}} \frac{1}{\frac{|T_f|}{k_{cr}}} 10^3 \\
&= (G_i - C_i V_i M) - C_i V_i \frac{1}{\frac{|T_f|}{k_{cr}}} 10^3 \\
&= \left(G_i - \frac{\Pi}{RT} V_i M\right) - \frac{\Pi}{RT} V_i \frac{1}{\frac{|T_f|}{k_{cr}}} 10^3 \\
&= \left(G_i - \frac{\Pi}{RT} \frac{G_i}{d} 10^{-3} M\right) - \frac{\Pi}{RT} \frac{G_i}{d} 10^{-3} \frac{1}{\frac{|T_f|}{k_{cr}}} 10^3 \\
&= 37.54\ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 4

Data una soluzione contenente ioni argento in concentrazione pari a $2.7 \times 10^{-2}\ M$, calcolare quante moli di tiosolfato occorre aggiungere a $0.6\ l$ di soluzione per abbassare la concentrazione del metallo a 1.0×10^{-14}.
$K_{inst}\left([Ag\,(S_2O_3)_2]^{3-}\right) = 6.0 \times 10^{-14}$

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{Ag^+}$	$2.7 \times 10^{-2}\ mol/l$
V_0	$0.6\ l$
$C^f_{Ag^+}$	$1.0 \times 10^{-14}\ mol/l$
K_{inst}	6.0×10^{-14}

Altri simboli:

$n_{S_2O_3^{2-}}$	numero di moli di tiosolfato

$$\begin{array}{lllll}
 & Ag^+ & +2S_2O_3^{2-} & \overset{K}{\rightleftharpoons} & [Ag\,(S_2O_3)_2]^{3-} \\
t=0 & [Ag^+]_{t=0} & [S_2O_3^{2-}]_{t=0} & & 0 \\
t=\infty & [Ag^+] & [S_2O_3^{2-}]_{t=0} - 2\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right) & & [Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
K = \frac{1}{K_{inst}} &= \frac{[Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]}{[Ag^+]\left([S_2O_3^{2-}]_{t=0} - 2\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right)\right)^2} \\
&= \frac{C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}}{C^f_{Ag^+}\left([S_2O_3^{2-}]_{t=0} - 2\left(C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}\right)\right)^2} \\
K_{inst} &= \frac{C^f_{Ag^+}\left([S_2O_3^{2-}]_{t=0} - 2\left(C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}\right)\right)^2}{C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}} \\
K_{inst}\frac{C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}}{C^f_{Ag^+}} &= \left([S_2O_3^{2-}]_{t=0} - 2\left(C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}\right)\right)^2 \\
\left([S_2O_3^{2-}]_{t=0} - 2\left(C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}\right)\right) &= \sqrt{\left(K_{inst}\frac{C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}}{C^f_{Ag^+}}\right)} \\
[S_2O_3^{2-}]_{t=0} &= \sqrt{\left(K_{inst}\frac{C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}}{C^f_{Ag^+}}\right)} + 2\left(C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}\right) \\
\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{V_0} &= \sqrt{\left(K_{inst}\frac{C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}}{C^f_{Ag^+}}\right)} + 2\left(C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{S_2O_3^{2-}} &= V_0 \left(\sqrt{\left(K_{inst} \frac{C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+}}{C^f_{Ag^+}} \right)} + 2 \left(C^0_{Ag^+} - C^f_{Ag^+} \right) \right) \\ &= 0.274\, mol \end{aligned}$$

Esercizio 5

Una miscela formata da 10 l di SO_2 e 30 l di aria (21% di O_2 e 79% di N_2) misurati a 20 C e 1 atm, viene mantenuta a contatto con del platino a 500 C e 1 atm fino al raggiungimento dell'equilibrio. Sapendo che l'85% dell'SO_2 viene ossidata ad SO_3, calcolare la K_C a 500 C della reazione:

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{SO_2}	$10\ l$
V_{aria}	$30\ l$
$(\%)_{O_2}$	21
$(\%)_{N_2}$	79
T_1	$20\ C = 293\ K$
P	$1\ atm$
T_2	$500\ C = 773\ K$
$(\%)_{SO_2}$	85

Altri simboli:

n_{SO_3}	numero di moli di SO_3 all'equilibrio
n_{SO_2}	numero di moli di SO_2 all'equilibrio
n_{O_2}	numero di moli di O_2 all'equilibrio
V_2	volume occupato a 500 C dalla miscela di equilibrio
$n^0_{SO_2}$	numero di moli di SO_2 all'inizio
$n^0_{O_2}$	numero di moli di O_2 all'inizio
$n^0_{N_2}$	numero di moli di N_2
n_{aria}	numero di moli di aria all'inizio
n_T	numero di moli totali all'equilibrio
R	costante dei gas: 0.082 $(l\, atm)/(mol\, K)$

	SO_2	$+\frac{1}{2}O_2$	$\overset{K_C}{\rightleftharpoons}$	SO_3
$t = 0$	$n^0_{SO_2}$	$n^0_{O_2}$		0
$t = \infty$	n_{SO_2}	n_{O_2}		n_{SO_3}

$$K_C = \frac{[SO_3]}{[SO_2]\sqrt{[O_2]}}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\frac{n_{SO_3}}{V_2}}{\frac{n_{SO_2}}{V_2}\sqrt{\frac{n_{O_2}}{V_2}}} \\
&= \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}\sqrt{\frac{n_{O_2}}{V_2}}} \\
&= \frac{n^0_{SO_2}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\left(n^0_{SO_2} - n^0_{SO_2}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)\sqrt{\frac{n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n^0_{SO_2}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{V_2}}} \\
&= \frac{\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\left(\frac{PV_{SO_2}}{RT_1} - \frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)\sqrt{\frac{n^0_{O_2}-\frac{1}{2}\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{V_2}}} \\
&= \frac{\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\left(\frac{PV_{SO_2}}{RT_1} - \frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)\sqrt{\frac{n_{aria}\frac{(\%)_{O_2}}{100}-\frac{1}{2}\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{V_2}}} \\
&= \frac{\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\left(\frac{PV_{SO_2}}{RT_1} - \frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)\sqrt{\frac{\frac{PV_{aria}}{RT_1}\frac{(\%)_{O_2}}{100}-\frac{1}{2}\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{V_2}}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\left(\frac{PV_{SO_2}}{RT_1} - \frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)\sqrt{\frac{\frac{PV_{aria}}{RT_1}\frac{(\%)_{O_2}}{100}-\frac{1}{2}\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\frac{n_T RT_2}{P}}}} \\
&= \frac{\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\left(\frac{PV_{SO_2}}{RT_1} - \frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)\sqrt{\frac{\frac{PV_{aria}}{RT_1}\frac{(\%)_{O_2}}{100}-\frac{1}{2}\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\frac{\left(n_{SO_2}+n_{SO_3}+n_{O_2}+n^0_{N_2}\right)RT_2}{P}}}} \\
&= \frac{\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\left(\frac{PV_{SO_2}}{RT_1} - \frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)} \times \\
&\quad \frac{1}{\sqrt{\frac{\frac{PV_{aria}}{RT_1}\frac{(\%)_{O_2}}{100}-\frac{1}{2}\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\frac{\left(\left(n^0_{SO_2}-n^0_{SO_2}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)+\left(n^0_{SO_2}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)+\left(n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n^0_{SO_2}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)+\left(n_{aria}\frac{(\%)_{N_2}}{100}\right)\right)RT_2}{P}}}} \\
&= \frac{\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\left(\frac{PV_{SO_2}}{RT_1} - \frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)} \times \\
&\quad \frac{1}{\sqrt{\frac{\frac{PV_{aria}}{RT_1}\frac{(\%)_{O_2}}{100}-\frac{1}{2}\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}}{\frac{\left(\left(\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}-\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)+\left(\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)+\left(\frac{PV_{aria}}{RT_1}\frac{(\%)_{O_2}}{100}-\frac{1}{2}\frac{PV_{SO_2}}{RT_1}\frac{(\%)_{SO_2}}{100}\right)+\left(\frac{PV_{aria}}{RT_1}\frac{(\%)_{N_2}}{100}\right)\right)RT_2}{P}}}} \\
&= 188.5
\end{aligned}
$$

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione straordinaria di febbraio – a.a. 1993-1994

Esercizio 1

Una soluzione contiene $FeCl_2$ e $MnCl_2$ entrambi a concentrazione 0.1 M. Si fa gorgogliare H_2S nella soluzione in modo da mantenere costante al valore di 0.1 M la concentrazione dell'acido. Precipitano FeS e MnS.
Si vuol sapere a quale pH inizia la precipitazione di ciascun solfuro e quale e' la concentrazione residua del catione del solfuro meno solubile quando inizia la precipitazione del solfuro piu' solubile.

Per H_2S:	$K_1 = 1.1 \times 10^{-7}$ $K_2 = 1.0 \times 10^{-14}$
Per FeS:	$K_{PS,FeS} = 3.7 \times 10^{-19}$
Per MnS:	$K_{PS,MnS} = 1.4 \times 10^{-15}$

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{FeCl_2}$	0.1 M
$C^0_{MnCl_2}$	0.1 M
$C^0_{H_2S}$	0.1 M
K_1	1.1×10^{-7}
$K_{PS,FeS}$	3.7×10^{-19}
$K_{PS,MnS}$	1.4×10^{-15}

Altri simboli:

$C^*_{Fe^{2+}}$	concentrazione di ioni Fe^{2+} quando inizia la precipitazione di MnS
$C^*_{S^{2-}}$	concentrazione di ioni S^{2-} quando inizia la precipitazione di MnS

NOTA:

$$\begin{array}{lllllllll}
K_{PS,FeS} & = & [S^{2-}][Fe^{2+}] & \Rightarrow & [S^{2-}] & = & \frac{K_{PS,FeS}}{[Fe^{2+}]} & = & \frac{K_{PS,FeS}}{C^0_{FeCl_2}} & = & 3.7 \times 10^{-18} \\
K_{PS,MnS} & = & [S^{2-}][Mn^{2+}] & \Rightarrow & [S^{2-}] & = & \frac{K_{PS,MnS}}{[Mn^{2+}]} & = & \frac{K_{PS,MnS}}{C^0_{MnCl_2}} & = & 1.4 \times 10^{-14}
\end{array}$$

$\Rightarrow$ precipita per primo FeS

A quale pH inizia la precipitazione di FeS?

$$\begin{array}{llll}
H_2S & \overset{K_1}{\rightleftharpoons} & H^+ & +HS^- \\
HS^- & \overset{K_2}{\rightleftharpoons} & H^+ & +S^{2-} \\
\hline
H_2S & \overset{K_1K_2}{\rightleftharpoons} & 2H^+ & +S^{2-}
\end{array}$$

$$K_1K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]}$$

$$
\begin{aligned}
[H^+] &= \sqrt{K_1 K_2 \frac{[H_2S]}{[S^{2-}]}} \\
[H^+] &= \sqrt{K_1 K_2 \frac{[H_2S]}{\frac{K_{PS,FeS}}{[Fe^{2+}]}}} \\
&= \sqrt{K_1 K_2 \frac{C^0_{H_2S}}{\frac{K_{PS,FeS}}{C^0_{FeCl_2}}}} \\
pH &= -\log [H^+] \\
&= -\log \left(\sqrt{K_1 K_2 \frac{C^0_{H_2S}}{\frac{K_{PS,FeS}}{C^0_{FeCl_2}}}} \right) \\
&= 2.26
\end{aligned}
$$

A quale pH inizia la precipitazione di MnS?

$$
\begin{array}{cccc}
H_2S & \overset{K_1}{\rightleftharpoons} & H^+ & +HS^- \\
HS^- & \overset{K_2}{\rightleftharpoons} & H^+ & +S^{2-} \\
\hline
H_2S & \overset{K_1K_2}{\rightleftharpoons} & 2H^+ & +S^{2-}
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_1 K_2 &= \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]} \\
[H^+] &= \sqrt{K_1 K_2 \frac{[H_2S]}{[S^{2-}]}} \\
[H^+] &= \sqrt{K_1 K_2 \frac{[H_2S]}{\frac{K_{PS,MnS}}{[Mn^{2+}]}}} \\
&= \sqrt{K_1 K_2 \frac{C^0_{H_2S}}{\frac{K_{PS,MnS}}{C^0_{MnCl_2}}}} \\
pH &= -\log [H^+] \\
&= -\log \left(\sqrt{K_1 K_2 \frac{C^0_{H_2S}}{\frac{K_{PS,MnS}}{C^0_{MnCl_2}}}} \right) \\
&= 4.05
\end{aligned}
$$

Qual'e' la concentrazione dello ione Fe^{2+} quando inizia la precipitazione di MnS?

$$
K_{PS,FeS} = [Fe^{2+}][S^{2-}]
$$

$$
\begin{aligned}
&= C^*_{Fe^{2+}} C^*_{S^{2-}} \\
C^*_{Fe^{2+}} &= \frac{K_{PS,FeS}}{C^*_{S^{2-}}} \\
&= \frac{K_{PS,FeS}}{\frac{K_{PS,MnS}}{C^0_{MnCl_2}}} \\
&= 2.64 \times 10^{-5}\ mol/l
\end{aligned}
$$

Esercizio 2

Si dispone di una soluzione 0.5 M di NaH_2PO_4 e di una soluzione 0.5 M di Na_2HPO_4. Calcolare quale volume di queste soluzioni occorre impiegare per ottenere un litro di tampone 0.25 M che abbia $pH = 7.35$ ($K_{2,H_3PO_4} = 6.23 \times 10^{-8}$).

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{NaH_2PO_4}$	0.5 M
$C^0_{Na_2HPO_4}$	0.5 M
C_T	0.25 M
pH	7.35
K_{2,H_3PO_4}	6.23×10^{-8}
V_T	1 l

Altri simboli:

$V_{H_2PO_4^-}$	volume di soluzione di NaH_2PO_4 in l
$V_{HPO_4^{2-}}$	volume di soluzione di Na_2HPO_4 in l
V_{H_2O}	volume di acqua in l

$$
\begin{array}{llcll}
 & H_2PO_4^- & \overset{K_{2,H_3PO_4}}{\rightleftharpoons} & H^+ & +HPO_4^{2-} \\
t=0 & [H_2PO_4^-]_{t=0} & & \approx 0 & [HPO_4^{2-}]_{t=0} \\
t=\infty & [H_2PO_4^-]_{t=0} - [H^+] & & [H^+] & [HPO_4^{2-}]_{t=0} + [H^+]
\end{array}
$$

$$
K_{2,H_3PO_4} = \frac{[H^+]\left([HPO_4^{2-}]_{t=0} + [H^+]\right)}{\left([H_2PO_4^-]_{t=0} - [H^+]\right)}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
pH = 7.35 \quad &\Rightarrow \quad [H^+] = 10^{-7.35} \to 0 \\
&\Rightarrow \quad \left([H_2PO_4^-]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [H_2PO_4^-]_{t=0} \\
&\Rightarrow \quad \left([HPO_4^{2-}]_{t=0} + [H^+]\right) \approx [HPO_4^{2-}]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
K_{2,H_3PO_4} \quad \approx \quad \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]_{t=0}}{[H_2PO_4^-]_{t=0}}
$$

$$\begin{aligned}
\frac{[H_2PO_4^-]_{t=0}}{[HPO_4^{2-}]_{t=0}} &\approx \frac{K_{2,H_3PO_4}}{[H^+]} \\
&= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \\
\frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}} &= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}}
\end{aligned}$$

Il vincolo soprastante deve essere verificato da $V_{H_2PO_4^-}$ e $V_{HPO_4^{2-}}$ insieme al vincolo sulla concentrazione del tampone e a quello sul volume totale:

$$\begin{cases}
\frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}} & = & \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \\
[H_2PO_4^-]_{t=0} + [HPO_4^{2-}]_{t=0} = \frac{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}}{V_{H_2PO_4^-}+V_{HPO_4^{2-}}} + \frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-}+V_{HPO_4^{2-}}} & = & C_T \\
V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}} & = & V_T
\end{cases}$$

NOTA: il sistema su scritto e' *ridondante* (3 equazioni$\times$2 incognite): si deve aggiungere un volume di acqua come terza incognita

$$\begin{cases}
\frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}} & = & \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \\
\frac{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}}{V_{H_2PO_4^-}+V_{HPO_4^{2-}}+V_{H_2O}} + \frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-}+V_{HPO_4^{2-}}+V_{H_2O}} & = & C_T \\
V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}} + V_{H_2O} & = & V_T
\end{cases}$$

Moltiplicando la seconda equazione per la terza:

$$\begin{aligned}
\left(V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}\right) + \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right) &= C_T V_T \\
\left(V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}\right) &= C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)
\end{aligned}$$

Sostituendo nella prima:

$$\begin{aligned}
\frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)} &= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \\
V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4} &= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \left(C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)\right) \\
&= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C_T V_T - \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right) \\
V_{HPO_4^{2-}} \left(C^0_{Na_2HPO_4} + \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C^0_{Na_2HPO_4}\right) &= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C_T V_T \\
V_{HPO_4^{2-}} &= \frac{\frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C_T V_T}{\left(C^0_{Na_2HPO_4} + \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)} \\
&= 0.291\ l
\end{aligned}$$

Sostituendo a ritroso:

$$\begin{aligned}
\left(V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}\right) &= C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right) \\
V_{H_2PO_4^-} &= \frac{C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)}{C^0_{NaH_2PO_4}} \\
&= 0.209\, l
\end{aligned}$$

Infine, dalla terza equazione del sistema:

$$\begin{aligned}
V_{H_2O} &= V_T - \left(V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}}\right) \\
&= 0.5\, l
\end{aligned}$$

Esercizio 3

L'aria esercita sugli uomini un'azione tossica se il suo contenuto in CO_2 supera il 5% in volume. L'uomo elimina normalmente, durante la respirazione, 5.0 g di CO_2 in 10 min. Calcolare quante ore potrebbe trattenersi un uomo in uno spazio chiuso di 20 m^3 a 15 C e a 98.6 kPa (760 $mmHg = 101.3\ kPa$).

SVOLGIMENTO

Dati:

$(\%)_{CO_2}$	5
v	$5/10\ g/min$
V	$20\ m^3$
T	$15\ C = 288\ K$
P	$98.6\ kPa = (98.6/101.3)\ atm$

Altri simboli:

G_{CO_2}	peso di CO_2 in g
n_{CO_2}	numero di moli di CO_2
M_{CO_2}	peso molecolare di CO_2
R	costante dei gas: 0.082 $(l\, atm)/(mol\, K)$
t	tempo limite in hr
V_{CO_2}	volume di CO_2 in l

$$\begin{aligned}
t &= \frac{1}{60}\frac{G_{CO_2}}{v} \\
&= \frac{1}{60}\frac{n_{CO_2} M_{CO_2}}{v} \\
&= \frac{1}{60}\frac{\frac{P V_{CO_2}}{RT} M_{CO_2}}{v} \\
&= \frac{1}{60}\frac{\frac{P\frac{(\%)_{CO_2} V \times 10^3}{100}}{RT} M_{CO_2}}{v} \\
&= 62.1\, hr
\end{aligned}$$

Esercizio 4

Il potenziale di un elettrodo a idrogeno immerso in una soluzione basica di KCN (il sale subisce idrolisi) e' di $-0.68\ V$.
Calcolare il pH della soluzione, la concentrazione del sale ed il suo grado di idrolisi ($K_A = 7.2 \times 10^{-10}$).

SVOLGIMENTO

Dati:

K_A	7.2×10^{-10}
E	$-0.68\ V$

Altri simboli:

C^0_{KCN}	concentrazione iniziale del sale in mol/l
R	costante dei gas: 8.3143 $J/(mol\ K)$
F	costante di Faraday: 96500 C/mol
T	temperatura: 25 C = 298 K
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}
p_{H_2}	1 atm

Per trovare il pH:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$$

$$\begin{aligned}
E &= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right) \\
&= \frac{RT}{F}\ln[H^+] \\
[H^+] &= \exp\left(\frac{F}{RT}E\right) \\
pH &= -\log\left(\exp\left(\frac{F}{RT}E\right)\right) \\
&= 11.5
\end{aligned}$$

Per trovare la concentrazione del sale e il suo grado di idrolisi:

$$\begin{array}{llllll}
 & CN^- & +H_2O & \overset{K}{\rightleftharpoons} & HCN & +OH^- \\
t=0 & [CN^-]_{t=0} & & & 0 & \approx 0 \\
t=\infty & \approx [CN^-]_{t=0} - [OH^-] & & & \approx [OH^-] & [OH^-]
\end{array}$$

$$K = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]_{t=0} - [OH^-]}$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} \\
&= \frac{[HCN][OH^-][H^+]}{[CN^-][H^+]} \\
&= \frac{K_w}{K_A}
\end{aligned}
$$

Inoltre:

$$
\begin{aligned}
[OH^-] &= \frac{K_w}{[H^+]} \\
&= \frac{K_w}{10^{-pH}} \rightarrow 0 \\
&\Rightarrow [CN^-]_{t=0} - [OH^-] \approx [CN^-]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{K_w}{K_A} &\approx \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]_{t=0}} \\
&= \frac{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^2}{C^0_{KCN}} \\
C^0_{KCN} &= \frac{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^2}{\frac{K_w}{K_A}} \\
&= 0.72\, mol/l \\
\alpha &= \frac{[HCN]}{C^0_{KCN}} \\
&\approx \frac{[OH^-]}{C^0_{KCN}} \\
&= \frac{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)}{C^0_{KCN}} \\
&= 4.39 \times 10^{-3}
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Il permanganato di potassio viene standardizzato rispetto all'ossalato di sodio ($Na_2C_2O_4$) in ambiente acido. Quale concentrazione espressa in normalita' ha una soluzione di permanganato se 19.97 ml vengono decolorati da 0.67 g di ossalato di sodio?
Scrivere l'equazione di ossidoriduzione su cui si basa la titolazione (l'ossalato si ossida ad anidride carbonica).

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$17.97\ ml$
$G_{Na_2C_2O_4}$	$0.67\ g$

Altri simboli:

$M_{Na_2C_2O_4}$	peso molecolare di $Na_2C_2O_4$: $134\ g/mol$
N	normalita' della soluzione di permanganato

$$
\begin{array}{lccrr}
\text{OX:} & C_2O_4^{2-} & \rightleftharpoons & 2CO_2 + 2e^- & \times 5 \\
\text{RED:} & MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ & \rightleftharpoons & Mn^{2+} + 4H_2O & \times 2 \\
\hline
 & 2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ & \rightleftharpoons & 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O & \\
 & 2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 & \rightleftharpoons & 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 &
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
N &= \frac{n_{eq,MnO_4^-}}{V \times 10^{-3}} \\
&= \frac{n_{eq,C_2O_4^{2-}}}{V \times 10^{-3}} \\
&= \frac{\frac{G_{Na_2C_2O_4}}{M_{eq,Na_2C_2O_4}}}{V \times 10^{-3}} \\
&= \frac{\frac{G_{Na_2C_2O_4}}{\frac{M_{Na_2C_2O_4}}{2}}}{V \times 10^{-3}} \\
&= 5.56 \times 10^{-1}\ eq/l
\end{aligned}
$$

1^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Estiva – a.a. 1994-1995

Esercizio 1

In un tubo chiuso della capacita' di 500 ml contenente cloro a 3 atm e a 20 C si bruciano 2 g di ferro. Calcolare la pressione di cloro nel tubo dopo la reazione e la resa della stessa sapendo che alla fine della reazione si recuperano 5.62 g di $FeCl_3$.
La reazione non bilanciata e' la seguente:

$$Fe + Cl_2 \rightleftharpoons FeCl_3$$

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$500\,ml$
P^0	$3\,atm$
T	$20\,C = 293\,K$
G_{Fe}	$2\,g$
G_{FeCl_3}	$5.62\,g$

Altri simboli:

M_{Fe}	peso atomico del ferro: 55.847 g/mol
M_{FeCl_3}	peso molecolare di $FeCl_3$: 162.24 g/mol
M_{Cl_2}	peso molecolare di Cl_2: 2×35.45 g/mol
$n^0_{Cl_2}$	numero di moli iniziali di Cl_2
n^0_{Fe}	numero di moli iniziali di Fe
n_{FeCl_3}	numero di moli di $FeCl_3$ all'equilibrio
$n_{FeCl_3,max}$	numero massimo di moli di $FeCl_3$ ottenibili
P	pressione finale di Cl_2
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$
r	resa della reazione

$$\begin{array}{lllcl}
 & 2Fe & +3Cl_2 & \overset{K}{\rightleftharpoons} & 2FeCl_3 \\
t=0 & n^0_{Fe} & n^0_{Cl_2} & & 0 \\
t=\infty & \left(n^0_{Fe} - n_{FeCl_3}\right) & \left(n^0_{Cl_2} - \frac{3}{2} n_{FeCl_3}\right) & & n_{FeCl_3}
\end{array}$$

Calcolo della pressione di Cl_2.

$$\begin{aligned}
P &= \left(n^0_{Cl_2} - \frac{3}{2} n_{FeCl_3}\right) \frac{RT}{V \times 10^{-3}} \\
&= \left(\frac{P^0 V \times 10^{-3}}{RT} - \frac{3}{2}\frac{G_{FeCl_3}}{M_{FeCl_3}}\right) \frac{RT}{V \times 10^{-3}} \\
&= 0.503\,atm
\end{aligned}$$

Calcolo della resa.

$$r = \frac{n_{FeCl_3}}{n_{FeCl_3,max}} 100$$

NOTA: $n_{FeCl_3,max}$ e' uguale al numero di moli iniziale del reagente in difetto stechiometrico.

$$\frac{n^0_{Cl_2}}{n^0_{Fe}} = \frac{\frac{G_{Cl_2}}{M_{Cl_2}}}{\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}}} = 1.743 > \frac{3}{2} \Rightarrow \text{il } Fe \text{ e' in difetto stechiometrico} \Rightarrow n_{FeCl_3,max} = n^0_{Fe}$$

Allora:

$$\begin{aligned} r &= \frac{n_{FeCl_3}}{n^0_{Fe}} 100 \\ &= \frac{\frac{G_{FeCl_3}}{M_{FeCl_3}}}{\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}}} 100 \\ &= 96.7\% \end{aligned}$$

Esercizio 2

Si abbiano 100 ml di $NaOH$ 0.01 M. Calcolare come varia il pH della soluzione nei tre casi seguenti, quando si aggiunge una soluzione 0.01 N di CH_3COOH ($K_A = 1.8 \times 10^{-5}$) in quantita':

a. corrispondente ai 2/3 della base presente

b. uguale alla base presente

c. in eccesso di 1/3 rispetto alla base presente

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{NaOH}	$100\ ml = 0.1\ l$
C^0_{NaOH}	$0.01\ M$
$C^0_{CH_3COOH}$	$0.01\ M$
K_A	1.8×10^{-5}

Altri simboli:

V_{CH_3COOH}	volume di soluzione di CH_3COOH in l
n_{CH_3COOH}	numero di moli di CH_3COOH
n_{NaOH}	numero di moli di $NaOH$
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}
pH_0	pH iniziale della soluzione
$C^0_{H^+}$	concentrazione iniziale di ioni H^+
ΔpH	variazione di pH

(a)

$$
\begin{array}{llllll}
 & OH^- & +CH_3COOH & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H_2O \\
t=0 & [OH^-]_{t=0} & [CH_3COOH]_{t=0} & & 0 & \\
t=\infty & [OH^-] & ([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-])) & & ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) &
\end{array}
$$

$$
K = \frac{([OH^-]_{t=0} - [OH^-])}{[OH^-]\left([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-])\right)}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[CH_3COO^-]}{[OH^-][CH_3COOH]} \\
&= \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[OH^-][CH_3COOH][H^+]} \\
&= \frac{K_A}{K_w} \\
&= 1.8 \times 10^9 \to \infty \\
&\Rightarrow \\
[OH^-] &\approx [OH^-]_{t=0} - [CH_3COOH]_{t=0} \quad \text{(perche' } CH_3COOH \text{ e' in difetto)} \\
&= \frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{CH_3COOH}} - \frac{n_{CH_3COOH}}{V_{NaOH} + V_{CH_3COOH}} \\
&= \frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH} + \frac{n_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COOH}}} - \frac{n_{CH_3COOH}}{V_{NaOH} + \frac{n_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COOH}}} \\
&= \frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH} + \frac{\left(\frac{2}{3}n_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}} - \frac{\left(\frac{2}{3}n_{NaOH}\right)}{V_{NaOH} + \frac{\left(\frac{2}{3}n_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}} \\
&= \frac{\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{V_{NaOH} + \frac{\left(\frac{2}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)\right)}{C^0_{CH_3COOH}}} - \frac{\left(\frac{2}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)\right)}{V_{NaOH} + \frac{\left(\frac{2}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta pH &= pH_0 - pH \\
&= \left(-\log C^0_{H^+}\right) - \left(-\log [H^+]\right) \\
&= \left(-\log \frac{K_w}{C^0_{NaOH}}\right) - \left(-\log \frac{K_w}{[OH^-]}\right) \\
&= \left(-\log \frac{K_w}{C^0_{NaOH}}\right) - \left(-\log \frac{K_w}{\frac{\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{V_{NaOH} + \frac{\left(\frac{2}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)\right)}{C^0_{CH_3COOH}}} - \frac{\left(\frac{2}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)\right)}{V_{NaOH} + \frac{\left(\frac{2}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}}\right) \\
&= 0.7
\end{aligned}
$$

(b)

$$\begin{array}{lllll}
 & OH^- & +CH_3COOH & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H_2O \\
t=0 & [OH^-]_{t=0} & [CH_3COOH]_{t=0} & & 0 & \\
t=\infty & [OH^-] & ([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-])) & & ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) &
\end{array}$$

$$K = \frac{([OH^-]_{t=0} - [OH^-])}{[OH^-]\left([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-])\right)}$$

NOTA:

$$\boxed{\begin{array}{l} NaOH \text{ e } CH_3COOH \\ \text{in rapporto stechiome-} \\ \text{trico} \end{array}} \Rightarrow \left([CH_3COOH]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right)\right) = [OH^-]$$

inoltre:

$$\begin{aligned}
K &\rightarrow \infty \\
&\Rightarrow [OH^-] \approx 0 \\
&\Rightarrow \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) \approx [OH^-]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{K_A}{K_w} &\approx \frac{[OH^-]_{t=0}}{[OH^-]^2} \\
[OH^-] &\approx \sqrt{\frac{[OH^-]_{t=0}}{\frac{K_A}{K_w}}} \\
&= \sqrt{\frac{\frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH}+V_{CH_3COOH}}}{\frac{K_A}{K_w}}} \\
&= \sqrt{\frac{\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{n_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COOH}}}}{\frac{K_A}{K_w}}} \\
&= \sqrt{\frac{\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{n_{NaOH}}{C^0_{CH_3COOH}}}}{\frac{K_A}{K_w}}} \\
&= \sqrt{\frac{\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}}{\frac{K_A}{K_w}}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta pH &= pH_0 - pH \\
&= \left(-\log C^0_{H^+}\right) - \left(-\log [H^+]\right)
\end{aligned}$$

$$= \left(-\log\frac{K_w}{C^0_{NaOH}}\right) - \left(-\log\frac{K_w}{\sqrt{\frac{\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}}{\frac{K_A}{K_w}}}}\right)$$

$$= 3.78$$

(c)

$$\begin{array}{lllll} & OH^- & +CH_3COOH & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H_2O \\ t=0 & [OH^-]_{t=0} & [CH_3COOH]_{t=0} & & 0 \\ t=\infty & [OH^-] & ([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-])) & & ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) \end{array}$$

$$K = \frac{([OH^-]_{t=0} - [OH^-])}{[OH^-]\left([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-])\right)}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &\to \infty \\ &\Rightarrow \\ [OH^-] &\approx 0 \ \ \text{(perche' } CH_3COOH \text{ e' in eccesso)} \\ &\Rightarrow \left([CH_3COOH]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right)\right) \approx \left([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right) \\ &\quad \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) \approx [OH^-]_{t=0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{K_A}{K_w} &\approx \frac{[OH^-]_{t=0}}{[OH^-]\left([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)} \\ [OH^-] &\approx \frac{[OH^-]_{t=0}}{\left([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)\frac{K_A}{K_w}} \\ &= \frac{\left(\frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH}+V_{CH_3COOH}}\right)}{\left(\left(\frac{n_{CH_3COOH}}{V_{NaOH}+V_{CH_3COOH}}\right) - \left(\frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH}+V_{CH_3COOH}}\right)\right)\frac{K_A}{K_w}} \\ &= \frac{\left(\frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH}+V_{CH_3COOH}}\right)}{\left(\left(\frac{\frac{4}{3}n_{NaOH}}{V_{NaOH}+V_{CH_3COOH}}\right) - \left(\frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH}+V_{CH_3COOH}}\right)\right)\frac{K_A}{K_w}} \\ &= \frac{\left(\frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{n_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)}{\left(\left(\frac{\frac{4}{3}n_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{n_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COOH}}}\right) - \left(\frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{n_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)\right)\frac{K_A}{K_w}} \end{aligned}$$

$$= \frac{\left(\frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{\frac{4}{3}n_{NaOH}}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)}{\left(\left(\frac{\frac{4}{3}n_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{\frac{4}{3}n_{NaOH}}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)-\left(\frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH}+\frac{\frac{4}{3}n_{NaOH}}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)\right)\frac{K_A}{K_w}}$$

$$= \frac{\left(\frac{\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{V_{NaOH}+\frac{\frac{4}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)}{\left(\left(\frac{\frac{4}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{V_{NaOH}+\frac{\frac{4}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)-\left(\frac{\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{V_{NaOH}+\frac{\frac{4}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)\right)\frac{K_A}{K_w}}$$

$$\begin{aligned}
\Delta pH &= pH_0 - pH \\
&= \left(-\log C^0_{H^+}\right) - \left(-\log [H^+]\right) \\
&= \left(-\log \frac{K_w}{C^0_{NaOH}}\right) - \left(-\log \frac{K_w}{\frac{\left(\frac{\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{V_{NaOH}+\frac{\frac{4}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)}{\left(\left(\frac{\frac{4}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{V_{NaOH}+\frac{\frac{4}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)-\left(\frac{\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{V_{NaOH}+\frac{\frac{4}{3}\left(C^0_{NaOH}V_{NaOH}\right)}{C^0_{CH_3COOH}}}\right)\right)\frac{K_A}{K_w}}}\right) \\
&= 6.78
\end{aligned}$$

Esercizio 3

Quanti grammi di NH_4Cl devono essere aggiunti a 100 ml di una soluzione 0.1 M di idrossido d'ammonio ($K_B = 1.8 \times 10^{-5}$) per prevenire la precipitazione di $Mn(OH)_2$ ($K_{PS} = 2.0 \times 10^{-13}$) quando questa soluzione e' aggiunta a 100 ml di una soluzione 0.02 M di $MnCl_2$?

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{NH_3}	$100\ ml = 0.1\ l$
$C^0_{NH_3}$	$0.1\ M$
K_{NH_3}	1.8×10^{-5}
$K_{PS,Mn(OH)_2}$	2.0×10^{-13}
$C^0_{MnCl_2}$	$0.02\ M$
V_{MnCl_2}	$100\ ml = 0.1\ l$

Altri simboli:

M_{NH_4Cl}	peso molecolare di NH_4Cl: $53.45\ g/mol$
n_{NH_4Cl}	numero di moli di NH_4Cl
$C^0_{OH^-}$	concentrazione di ioni OH^- richiesta nella soluzione di NH_3 dopo l'aggiunta di NH_4Cl, ma prima del mescolamento $(mol/l\ )$
G_{NH_4Cl}	peso richiesto di NH_4Cl in g

$$Mn(OH)_2 \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2OH^-$$

$$\begin{aligned}
K_{PS,Mn(OH)_2} &= [Mn^{2+}][OH^-]^2 \\
&= \frac{C^0_{MnCl_2} V_{MnCl_2}}{(V_{MnCl_2} + V_{NH_3})} \left(\frac{C^0_{OH^-} V_{NH_3}}{(V_{MnCl_2} + V_{NH_3})} \right)^2 \\
\left(\frac{C^0_{OH^-} V_{NH_3}}{(V_{MnCl_2} + V_{NH_3})} \right)^2 &= \frac{K_{PS,Mn(OH)_2}}{\frac{C^0_{MnCl_2} V_{MnCl_2}}{(V_{MnCl_2}+V_{NH_3})}} \\
\frac{C^0_{OH^-} V_{NH_3}}{(V_{MnCl_2} + V_{NH_3})} &= \sqrt{\frac{K_{PS,Mn(OH)_2}}{\frac{C^0_{MnCl_2} V_{MnCl_2}}{(V_{MnCl_2}+V_{NH_3})}}} \\
C^0_{OH^-} &= \frac{(V_{MnCl_2} + V_{NH_3})}{V_{NH_3}} \sqrt{\frac{K_{PS,Mn(OH)_2}}{\frac{C^0_{MnCl_2} V_{MnCl_2}}{(V_{MnCl_2}+V_{NH_3})}}}
\end{aligned}$$

$$\begin{array}{llcll}
 & NH_3 \quad +H_2O & \overset{K_B}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ & +OH^- \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & & [NH_4^+]_{t=0} & \approx 0 \\
t=\infty & ([NH_3]_{t=0} - [OH^-]) & & ([NH_4^+]_{t=0} + [OH^-]) & [OH^-]
\end{array}$$

$$K_B = \frac{([NH_4^+]_{t=0} + [OH^-])\,[OH^-]}{([NH_3]_{t=0} - [OH^-])}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\left([NH_4^+]_{t=0} + C^0_{OH^-}\right) C^0_{OH^-}}{\left(C^0_{NH_3} - C^0_{OH^-}\right)} \\
\left([NH_4^+]_{t=0} + C^0_{OH^-}\right) &= K_B \frac{\left(C^0_{NH_3} - C^0_{OH^-}\right)}{C^0_{OH^-}} \\
[NH_4^+]_{t=0} &= K_B \frac{\left(C^0_{NH_3} - C^0_{OH^-}\right)}{C^0_{OH^-}} - C^0_{OH^-} \\
\frac{n_{NH_4Cl}}{V_{NH_3}} &= K_B \frac{\left(C^0_{NH_3} - C^0_{OH^-}\right)}{C^0_{OH^-}} - C^0_{OH^-} \\
\frac{\frac{G_{NH_4Cl}}{M_{NH_4Cl}}}{V_{NH_3}} &= K_B \frac{\left(C^0_{NH_3} - C^0_{OH^-}\right)}{C^0_{OH^-}} - C^0_{OH^-} \\
G_{NH_4Cl} &= \left(M_{NH_4Cl} V_{NH_3}\right) \left(K_B \frac{\left(C^0_{NH_3} - C^0_{OH^-}\right)}{C^0_{OH^-}} - C^0_{OH^-} \right) \\
&= \left(M_{NH_4Cl} V_{NH_3}\right) \left\{ K_B \frac{\left(C^0_{NH_3} - \left(\frac{\left(V_{MnCl_2} + V_{NH_3}\right)}{V_{NH_3}} \sqrt{\frac{K_{PS,Mn(OH)_2}}{\frac{C^0_{MnCl_2} V_{MnCl_2}}{\left(V_{MnCl_2} + V_{NH_3}\right)}}} \right) \right)}{\left(\frac{\left(V_{MnCl_2} + V_{NH_3}\right)}{V_{NH_3}} \sqrt{\frac{K_{PS,Mn(OH)_2}}{\frac{C^0_{MnCl_2} V_{MnCl_2}}{\left(V_{MnCl_2} + V_{NH_3}\right)}}} \right)} \right. \\
&\qquad \left. - \left(\frac{\left(V_{MnCl_2} + V_{NH_3}\right)}{V_{NH_3}} \sqrt{\frac{K_{PS,Mn(OH)_2}}{\frac{C^0_{MnCl_2} V_{MnCl_2}}{\left(V_{MnCl_2} + V_{NH_3}\right)}}} \right) \right\} \\
&= 1.08\ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 4

La pressione osmotica del sangue e' $7.65\ atm$ a $37\ C$. Calcolare quanti grammi di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) si devono sciogliere per ottenere una soluzione isotonica col sangue alla stessa temperatura:

a. in un litro di acqua pura

b. in un litro di soluzione di $CaCl_2\ 10^{-2}\ M$

c. in un litro di soluzione di acido acetico $10^{-3}\ M$ ($K_{CH_3COOH} = 2.65 \times 10^{-5}$)

SVOLGIMENTO

Dati:

Π	$7.65\ atm$
T	$37\ C = 310\ K$
V	$1\ l$
$C^0_{CaCl_2}$	$10^{-2}\ mol/l$
$C^0_{CH_3COOH}$	$10^{-3}\ mol/l$
K_{CH_3COOH}	2.65×10^{-5}

Altri simboli:

$n^0_{C_6H_{12}O_6}$	numero di moli di $C_6H_{12}O_6$
$C^0_{C_6H_{12}O_6}$	concentrazione di $C_6H_{12}O_6$ in mol/l
C_T	concentrazione totale in mol/l
$G_{C_6H_{12}O_6}$	peso di $C_6H_{12}O_6$ in g
$M_{C_6H_{12}O_6}$	peso molecolare di $C_6H_{12}O_6$: 180 g/mol
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

(a)

$$\begin{aligned}
\Pi &= C^0_{C_6H_{12}O_6}RT \\
&= \frac{n^0_{C_6H_{12}O_6}}{V}RT \\
&= \frac{\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}}{V}RT \\
\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} &= \frac{\Pi V}{RT} \\
G_{C_6H_{12}O_6} &= M_{C_6H_{12}O_6}\frac{\Pi V}{RT} \\
&= 54.17\ g
\end{aligned}$$

(b)

$$CaCl_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2Cl^-$$

$$\begin{aligned}
\Pi &= C_T RT \\
&= \left(C^0_{C_6H_{12}O_6} + 3C^0_{CaCl_2}\right)RT \\
&= \left(\frac{n^0_{C_6H_{12}O_6}}{V} + 3C^0_{CaCl_2}\right)RT \\
&= \left(\frac{\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}}{V} + 3C^0_{CaCl_2}\right)RT \\
\left(\frac{\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}}{V} + 3C^0_{CaCl_2}\right) &= \frac{\Pi}{RT} \\
\frac{\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}}{V} &= \frac{\Pi}{RT} - 3C^0_{CaCl_2} \\
\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} &= V\left(\frac{\Pi}{RT} - 3C^0_{CaCl_2}\right) \\
G_{C_6H_{12}O_6} &= M_{C_6H_{12}O_6}V\left(\frac{\Pi}{RT} - 3C^0_{CaCl_2}\right) \\
&= 48.77\ g
\end{aligned}$$

(c)

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$\begin{aligned}
\Pi &= C_T RT \\
&= \left(C^0_{C_6H_{12}O_6} + [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+]\right) RT \\
&= \left(\frac{n^0_{C_6H_{12}O_6}}{V} + [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+]\right) RT \\
&= \left(\frac{\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}}{V} + [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+]\right) RT \\
\frac{\Pi}{RT} &= \left(\frac{\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}}{V} + [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+]\right) \\
\frac{\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}}{V} &= \frac{\Pi}{RT} - \left([CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+]\right) \\
\frac{G_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} &= V\left(\frac{\Pi}{RT} - \left([CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+]\right)\right) \\
G_{C_6H_{12}O_6} &= M_{C_6H_{12}O_6} V \left(\frac{\Pi}{RT}\right. \\
&\quad \left. - \left([CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+]\right)\right) \qquad (1)
\end{aligned}$$

Per trovare $([CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+])$:

$$\begin{array}{llll}
 & CH_3COOH & \overset{K_{CH_3COOH}}{\rightleftharpoons} \quad CH_3COO^- & +H^+ \\
t=0 & [CH_3COOH]_{t=0} & 0 & \approx 0 \\
t=\infty & \approx ([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+]) & \approx [H^+] & [H^+]
\end{array}$$

$$K_{CH_3COOH} \approx \frac{[H^+]^2}{([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+])}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K_{CH_3COOH} &\rightarrow 0 \\
&\Rightarrow [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] \approx [CH_3COOH]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$K_{CH_3COOH} \approx \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]_{t=0}}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{[H^+]^2}{C^0_{CH_3COOH}} \\
[H^+]^2 &\approx C^0_{CH_3COOH} K_{CH_3COOH} \\
[H^+] &\approx \sqrt{C^0_{CH_3COOH} K_{CH_3COOH}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\left([CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [H^+]\right) &\approx \left(C^0_{CH_3COOH} - [H^+]\right) + [H^+] + [H^+] \\
&= C^0_{CH_3COOH} + [H^+] \\
&\approx C^0_{CH_3COOH} + \sqrt{C^0_{CH_3COOH} K_{CH_3COOH}}
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (1):

$$
\begin{aligned}
G_{C_6H_{12}O_6} &= M_{C_6H_{12}O_6} V \left(\frac{\Pi}{RT} - \left(C^0_{CH_3COOH} + \sqrt{C^0_{CH_3COOH} K_{CH_3COOH}} \right) \right) \\
&= 53.97\ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Completare le seguenti reazioni di ossidoriduzione, stabilirne i coefficienti e porle in forma ionica:

a. $K_2Cr_2O_7 + Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HgSO_4 + Cl_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$

b. $P_4 + NaOH \rightleftharpoons NaH_2PO_2 + PH_3$

c. $KMnO_4 + C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4 \rightleftharpoons MnSO_4 + CO_2$

SVOLGIMENTO

(a)

NOTA: sia il Cl che il Hg in Hg_2Cl_2 si ossidano.

$$
\begin{array}{lccc r}
\text{OX:} & Hg_2Cl_2 & \rightleftharpoons & 2Hg^{2+} + Cl_2 + 4e^- & \times 3 \\
\text{RED:} & Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ & \rightleftharpoons & 2Cr^{3+} + 7H_2O & \times 2 \\
\hline
 & 3Hg_2Cl_2 + 2Cr_2O_7^{2-} + 28H^+ & \rightleftharpoons & 6Hg^{2+} + 3Cl_2 + 4Cr^{3+} + 14H_2O &
\end{array}
$$

(b)

NOTA: disproporzione

$$
\begin{array}{lccc r}
\text{OX:} & P_4 + 8OH^- & \rightleftharpoons & 4H_2PO_2^- + 4e^- & \times 3 \\
\text{RED:} & P_4 + 12e^- + 12H_2O & \rightleftharpoons & 4PH_3 + 12OH^- & \\
\hline
 & 4P_4 + 24OH^- + 12H_2O & \rightleftharpoons & 12H_2PO_2^- + 4PH_3 + 12OH^- & \\
 & 4P_4 + 12OH^- + 12H_2O & \rightleftharpoons & 12H_2PO_2^- + 4PH_3 & \\
 & P_4 + 3OH^- + 3H_2O & \rightleftharpoons & 3H_2PO_2^- + PH_3 &
\end{array}
$$

(c)

$$\begin{array}{rccr}
\text{OX:} & C_6H_{12}O_6 + 6H_2O & \rightleftharpoons & 6CO_2 + 24e^- + 24H^+ & \times 5 \\
\text{RED:} & MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ & \rightleftharpoons & Mn^{2+} + 4H_2O & \times 24 \\
\hline
& 5C_6H_{12}O_6 + 30H_2O + 24MnO_4^- + 192H^+ & \rightleftharpoons & 30CO_2 + 120H^+ + 24Mn^{2+} + 96H_2O & \\
& 5C_6H_{12}O_6 + 24MnO_4^- + 72H^+ & \rightleftharpoons & 30CO_2 + 24Mn^{2+} + 66H_2O &
\end{array}$$

2^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Estiva – a.a. 1994-1995

Esercizio 1

Calcolare la pressione osmotica a 30 C di una soluzione ottenuta mescolando un volume di una soluzione 0.0025 M di $Al_2(SO_4)_3$ con un uguale volume di una soluzione 0.003 M di $Ba(NO_3)_2$. Si assuma il $BaSO_4$ completamente insolubile e il coefficiente di attivita' di tutte le specie in soluzione unitario.

SVOLGIMENTO

Dati:

T	$30\ C = 303\ K$
$C^0_{Al_2(SO_4)_3}$	$0.0025\ M$
$C^0_{Ba(NO_3)_2}$	$0.003\ M$

Altri simboli:

V	volume di ciascuna delle due soluzioni mescolate in l
Π	pressione osmotica in atm
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$
C_T	concentrazione totale in mol/l

$$
\begin{aligned}
Al_2(SO_4)_3 &\rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} \\
Ba(NO_3)_2 &\rightleftharpoons Ba^{2+} + 2NO_3^{-} \\
Ba^{2+} + SO_4^{2-} &\rightleftharpoons BaSO_4
\end{aligned}
$$

NOTA: Siccome si puo' assumere che il $BaSO_4$ sia completamente insolubile, bisogna stabilire chi e' il reagente limitante.

$$
\begin{aligned}
[Ba^{2+}]_{t=0} &= \frac{C^0_{Ba(NO_3)_2}V}{V+V} \\
&= \frac{C^0_{Ba(NO_3)_2}}{2} \\
[SO_4^{2-}]_{t=0} &= \frac{3C^0_{Al_2(SO_4)_3}V}{V+V} \\
&= \frac{3C^0_{Al_2(SO_4)_3}}{2} \\
[Ba^{2+}]_{t=0} < [SO_4^{2-}]_{t=0} &\Rightarrow \text{il } Ba^{2+} \text{ e' il reagente limitante}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{array}{llll}
 & Ba^{2+} & +SO_4^{2-} & \rightleftharpoons\ BaSO_4 \\
t=0 & [Ba^{2+}]_{t=0} & [SO_4^{2-}]_{t=0} & \\
t=\infty & 0 & \left([SO_4^{2-}]_{t=0} - [Ba^{2+}]_{t=0}\right) &
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
\Pi &= C_T RT \\
&= \left([Al^{3+}] + [NO_3^-] + [SO_4^{2-}]\right) RT \\
&= \left(\frac{2C^0_{Al_2(SO_4)_3}V}{V+V} + \frac{2C^0_{Ba(NO_3)_2}V}{V+V} + \left([SO_4^{2-}]_{t=0} - [Ba^{2+}]_{t=0}\right)\right) RT \\
&= \left(\frac{2C^0_{Al_2(SO_4)_3}}{2} + \frac{2C^0_{Ba(NO_3)_2}}{2} + \left(\frac{3C^0_{Al_2(SO_4)_3}}{2} - \frac{C^0_{Ba(NO_3)_2}}{2}\right)\right) RT \\
&= 0.193\ atm
\end{aligned}
$$

Esercizio 2

Calcolare il potenziale di un elettrodo di rame immerso in una soluzione ottenuta miscelando 24.97 g di $CuSO_4$ pentaidrato con 22 l misurati a 20 C e 1 atm di NH_3 gassosa assorbita in un litro d'acqua, sapendo che il potenziale standard della coppia Cu^{2+}/Cu e' di 0.345 V e che la costante di stabilita' dello ione complesso $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ e' di 3.0×10^{12}.

SVOLGIMENTO

Dati:

G_{CuSO_4}	24.97 g
V_{NH_3}	22.0 l
T	20 C = 293 K
P	1 atm
V	1 l
$E^0_{Cu^{2+}/Cu}$	0.345 V
$K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$	3.0×10^{12}

Altri simboli:

M_{CuSO_4}	peso molecolare di $CuSO_4$: 249.61 g/mol
R	costante dei gas: 8.3143 $J/(mol\,K)$
T_0	temperatura a cui si riferisce il potenziale elettrodico: 298 K
F	costante di Faraday: 96500 C/mol
$C^0_{CuSO_4}$	concentrazione iniziale di $CuSO_4$
$C^0_{NH_3}$	concentrazione iniziale di NH_3
$n^0_{CuSO_4}$	numero di moli iniziale di $CuSO_4$
$n^0_{NH_3}$	numero di moli iniziale di NH_3

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$$

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[Cu^{2+}]}{1}\right) \tag{1}$$

Per trovare $[Cu^{2+}]$:

$$
\begin{array}{llll}
 & Cu^{2+} & +4NH_3 \quad \overset{K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}}{\rightleftharpoons} & [Cu(NH_3)_4]^{2+} \\
t=0 & [Cu^{2+}]_{t=0} & [NH_3]_{t=0} & 0 \\
t=\infty & [Cu^{2+}] & \left([NH_3]_{t=0} - 4\left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right)\right) & \left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right)
\end{array}
$$

$$K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = \frac{\left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right)}{[Cu^{2+}]\left([NH_3]_{t=0} - 4\left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right)\right)^4}$$

NOTA: Siccome $K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \to \infty$, la reazione si puo' considerare completa e quindi bisogna stabilire chi e' il reagente limitante.

$$\begin{aligned}
[Cu^{2+}]_{t=0} &= \frac{n^0_{Cu^{2+}}}{V} \\
&= \frac{n^0_{CuSO_4}}{V} \\
&= \frac{\frac{G_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}}}{V} \\
[NH_3]_{t=0} &= \frac{n^0_{NH_3}}{V} \\
&= \frac{\frac{PV_{NH_3}}{RT}}{V} \\
\frac{[NH_3]_{t=0}}{[Cu^{2+}]_{t=0}} &> 4 \\
&\Rightarrow \text{ il } Cu^{2+} \text{ e' il reagente limitante} \\
&\Rightarrow [Cu^{2+}] \to 0 \\
&\quad \left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right) \to [Cu^{2+}]_{t=0} \\
&\quad \left([NH_3]_{t=0} - 4\left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right)\right) \to \left([NH_3]_{t=0} - 4[Cu^{2+}]_{t=0}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} &\approx \frac{[Cu^{2+}]_{t=0}}{[Cu^{2+}]\left([NH_3]_{t=0} - 4[Cu^{2+}]_{t=0}\right)^4} \\
&= \frac{C^0_{CuSO_4}}{[Cu^{2+}]\left([NH_3]_{t=0} - 4C^0_{CuSO_4}\right)^4} \\
[Cu^{2+}] &\approx \frac{C^0_{CuSO_4}}{K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}\left([NH_3]_{t=0} - 4C^0_{CuSO_4}\right)^4} \\
&= \frac{\frac{n^0_{CuSO_4}}{V}}{K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}\left(\frac{n^0_{NH_3}}{V} - 4\frac{n^0_{CuSO_4}}{V}\right)^4} \\
&= \frac{\left(\frac{\frac{G_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}}}{V}\right)}{K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}\left(\frac{\left(\frac{PV_{NH_3}}{RT}\right)}{V} - 4\left(\frac{\frac{G_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}}}{V}\right)\right)^4}
\end{aligned}$$

Sostituendo nella (1):

$$
\begin{aligned}
E &= E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\left(\frac{\frac{G_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}}}{V}\right)}{K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}\left(\frac{\left(\frac{PV_{NH_3}}{RT}\right)}{V} - 4\left(\frac{\frac{G_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}}}{V}\right)\right)^4}\right) \\
&= -0.0196\ V
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Completare le seguenti reazioni di ossidoriduzione, stabilirne i coefficienti e porle in forma ionica.

a. $Ag_3AsO_4 + Zn + HCl \rightleftharpoons Ag + AsH_3 + ZnCl_2$

b. $S + NaOH \rightleftharpoons Na_2S_2 + Na_2S_2O_3$

c. $K_2Cr_2O_7 + C_6H_5CHO + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_5COOH + Cr_2(SO_4)_3$

SVOLGIMENTO

(a)

NOTA: sia l'Ag che l'As in Ag_3AsO_4 si riducono

$$
\begin{array}{lccccr}
\text{OX:} & Zn & \rightleftharpoons & Zn^{2+} + 2e^- & \times 11 \\
\text{RED:} & Ag_3AsO_4 + 11e^- + 11H^+ & \rightleftharpoons & 3Ag + AsH_3 + 4H_2O & \times 2 \\
\hline
 & 11Zn + 2Ag_3AsO_4 + 22H^+ & \rightleftharpoons & 11Zn^{2+} + 6Ag + 2AsH_3 + 8H_2O &
\end{array}
$$

(b)

NOTA: disproporzione

$$
\begin{array}{lccccr}
\text{OX:} & 2S + 6OH^- & \rightleftharpoons & S_2O_3^{2-} + 4e^- + 3H_2O & \\
\text{RED:} & 2S + 2e^- & \rightleftharpoons & S_2^{2-} & \times 2 \\
\hline
 & 6S + 6OH^- & \rightleftharpoons & S_2O_3^{2-} + 3H_2O + 2S_2^{2-} &
\end{array}
$$

(c)

$$
\begin{array}{lccccr}
\text{OX:} & C_7H_6O + H_2O & \rightleftharpoons & C_7H_6O_2 + 2e^- + 2H^+ & \times 3 \\
\text{RED:} & Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ & \rightleftharpoons & 2Cr^{3+} + 7H_2O & \\
\hline
 & 3C_7H_6O + 3H_2O + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ & \rightleftharpoons & 3C_7H_6O_2 + 6H^+ + 2Cr^{3+} + 7H_2O & \\
 & 3C_7H_6O + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ & \rightleftharpoons & 3C_7H_6O_2 + 2Cr^{3+} + 4H_2O &
\end{array}
$$

Esercizio 4

Calcolare come varia il pH iniziale di una soluzione di idrossido d'ammonio $0.02\ N$, quando a $180\ ml$ della soluzione basica si aggiungono i seguenti volumi di una soluzione $0.1\ N$ di HCl:

a. $20\ ml$

b. $36\ ml$

c. $50\ ml$

($K_{NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$)

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{NH_3}$	$0.02\ N$
V_0	$180\ ml = 0.18\ l$
C^0_{HCl}	$0.1\ N$
V_1	$20\ ml = 20 \times 10^{-3}\ l$
V_2	$36\ ml = 36 \times 10^{-3}\ l$
V_3	$50\ ml = 50 \times 10^{-3}\ l$
K_{NH_3}	1.8×10^{-5}

Altri simboli:

K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}
pH_0	pH iniziale
pH_1	pH dopo aggiunta di $20\ ml$ di HCl
pH_2	pH dopo aggiunta di $36\ ml$ di HCl
pH_3	pH dopo aggiunta di $50\ ml$ di HCl
ΔpH	variazione di pH dopo aggiunta di HCl

Per il calcolo del pH iniziale:

$$\begin{array}{llcccc}
 & NH_3 & +H_2O & \overset{K_{NH_3}}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ & +OH^- \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & & & 0 & \approx 0 \\
t=\infty & ([NH_3]_{t=0} - [OH^-]) & & & \approx [OH^-] & [OH^-]
\end{array}$$

$$K_{NH_3} \approx \frac{[OH^-]^2}{([NH_3]_{t=0} - [OH^-])}$$

NOTA:

$$\begin{array}{lll}
K_{NH_3} & \rightarrow & 0 \\
 & \Rightarrow & [OH^-] \rightarrow 0 \\
 & \Rightarrow & [NH_3]_{t=0} - [OH^-] \rightarrow [NH_3]_{t=0}
\end{array}$$

$$
\begin{aligned}
K_{NH_3} &\approx \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]_{t=0}} \\
[OH^-]^2 &\approx [NH_3]_{t=0} K_{NH_3} \\
&= C^0_{NH_3} K_{NH_3} \\
[OH^-] &= \sqrt{C^0_{NH_3} K_{NH_3}} \\
\frac{K_w}{[H^+]} &= \sqrt{C^0_{NH_3} K_{NH_3}} \\
[H^+] &= \frac{K_w}{\sqrt{C^0_{NH_3} K_{NH_3}}} \\
10^{-pH_0} &= \frac{K_w}{\sqrt{C^0_{NH_3} K_{NH_3}}} \\
-pH_0 &= \log\left(\frac{K_w}{\sqrt{C^0_{NH_3} K_{NH_3}}}\right) \\
pH_0 &= -\log\left(\frac{K_w}{\sqrt{C^0_{NH_3} K_{NH_3}}}\right)
\end{aligned}
$$

(a)

$$
\begin{array}{lllll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & & 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & & [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}
$$

$$
K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{\left([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+])\right)[H^+]}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty \\
K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \le [NH_3]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} > [NH_3]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}
[NH_3]_{t=0} &= \frac{C^0_{NH_3} V_0}{V_0 + V_1} \\
[H^+]_{t=0} &= \frac{C^0_{HCl} V_1}{V_0 + V_1} \\
[NH_3]_{t=0} > [H^+]_{t=0} &\Rightarrow [H^+] \approx 0 \\
&\Rightarrow [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
&\Rightarrow [NH_3]_{t=0} - \big([H^+]_{t=0} - [H^+]\big) \approx [NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)[H^+]} \\
[H^+] &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right) K} \\
10^{-pH_1} &\approx \frac{\left(\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}\right)}{\left(\left(\frac{C^0_{NH_3}V_0}{V_0+V_1}\right) - \left(\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}\right)\right)\frac{K_{NH_3}}{K_w}} \\
-pH_1 &\approx \log\left(\frac{\left(\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}\right)}{\left(\left(\frac{C^0_{NH_3}V_0}{V_0+V_1}\right) - \left(\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}\right)\right)\frac{K_{NH_3}}{K_w}}\right) \\
pH_1 &\approx -\log\left(\frac{\left(\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}\right)}{\left(\left(\frac{C^0_{NH_3}V_0}{V_0+V_1}\right) - \left(\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}\right)\right)\frac{K_{NH_3}}{K_w}}\right) \\
\Delta pH &= pH_0 - pH_1 \\
&\approx -\log\left(\frac{K_w}{\sqrt{C^0_{NH_3}K_{NH_3}}}\right) - \left(-\log\left(\frac{\left(\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}\right)}{\left(\left(\frac{C^0_{NH_3}V_0}{V_0+V_1}\right) - \left(\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}\right)\right)\frac{K_{NH_3}}{K_w}}\right)\right) \\
&= 1.62
\end{aligned}$$

(b)

$$\begin{array}{llll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{\left([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+])\right)[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty \\
K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \leq [NH_3]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} > [NH_3]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[NH_3]_{t=0} &= \frac{C^0_{NH_3} V_0}{V_0 + V_2} \\
[H^+]_{t=0} &= \frac{C^0_{HCl} V_2}{V_0 + V_2} \\
[NH_3]_{t=0} = [H^+]_{t=0} &\Rightarrow [H^+] \approx 0 \\
&\Rightarrow [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
&\Rightarrow [NH_3]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [H^+]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{[H^+]^2} \\
[H^+]^2 &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{K} \\
[H^+] &\approx \sqrt{\frac{[H^+]_{t=0}}{K}} \\
10^{-pH_2} &\approx \sqrt{\frac{\left(\frac{C^0_{HCl} V_2}{V_0+V_2}\right)}{\frac{K_{NH_3}}{K_w}}} \\
-pH_2 &\approx \log\left(\sqrt{\frac{\left(\frac{C^0_{HCl} V_2}{V_0+V_2}\right)}{\frac{K_{NH_3}}{K_w}}}\right) \\
pH_2 &\approx -\log\left(\sqrt{\frac{\left(\frac{C^0_{HCl} V_2}{V_0+V_2}\right)}{\frac{K_{NH_3}}{K_w}}}\right) \\
\Delta pH &= pH_0 - pH_2 \\
&\approx -\log\left(\frac{K_w}{\sqrt{C^0_{NH_3} K_{NH_3}}}\right) - \left(-\log\left(\sqrt{\frac{\left(\frac{C^0_{HCl} V_2}{V_0+V_2}\right)}{\frac{K_{NH_3}}{K_w}}}\right)\right) \\
&= 5.26
\end{aligned}$$

(c)

$$
\begin{array}{llll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & \quad 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & \quad [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}
$$

$$
K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty \\
K \to \infty \quad &\Rightarrow \quad \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow \quad [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \leq [NH_3]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} > [NH_3]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
[NH_3]_{t=0} &= \frac{C^0_{NH_3} V_0}{V_0 + V_3} \\
[H^+]_{t=0} &= \frac{C^0_{HCl} V_3}{V_0 + V_3} \\
[NH_3]_{t=0} < [H^+]_{t=0} \quad &\Rightarrow \quad [H^+] \approx [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} \\
& \quad 10^{-pH_3} \approx \left(\frac{C^0_{HCl} V_3}{V_0 + V_3}\right) - \left(\frac{C^0_{NH_3} V_0}{V_0 + V_3}\right) \\
& \quad -pH_3 \approx \log\left(\left(\frac{C^0_{HCl} V_3}{V_0 + V_3}\right) - \left(\frac{C^0_{NH_3} V_0}{V_0 + V_3}\right)\right) \\
& \quad pH_3 \approx -\log\left(\left(\frac{C^0_{HCl} V_3}{V_0 + V_3}\right) - \left(\frac{C^0_{NH_3} V_0}{V_0 + V_3}\right)\right) \\
\Delta pH &= pH_0 - pH_3 \\
&\approx -\log\left(\frac{K_w}{\sqrt{C^0_{NH_3} K_{NH_3}}}\right) - \left(-\log\left(\left(\frac{C^0_{HCl} V_3}{V_0 + V_3}\right) - \left(\frac{C^0_{NH_3} V_0}{V_0 + V_3}\right)\right)\right) \\
&= 8.56
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Calcolare:

a. quanti chilogrammi di solfato ferroso anidro ($FeSO_4$) si possono ottenere da 800 g di ferro trattati con un eccesso del 30 % rispetto alla quantita' stechiometrica di H_2SO_4 al 90 %:

$$Fe + H_2SO_4 \rightleftharpoons FeSO_4 + H_2$$

b. la quantita' minima di acqua che occorre aggiungere per trasformare completamente il sale anidro in solfato ferroso eptaidrato

c. il volume dell'idrogeno che si svolge, misurato a 20 C e 1 atm

SVOLGIMENTO

Dati:

G_{Fe}	800 g
%	30
$(\%)_{H_2SO_4}$	90
T	$20\ C = 293\ K$
P	1 atm

Altri simboli:

M_{Fe}	peso molecolare di Fe: 55.847 g/mol
M_{FeSO_4}	peso molecolare di $FeSO_4$: 151.91 g/mol
G_{FeSO_4}	peso di $FeSO_4$ in kg
n_{FeSO_4}	numero di moli di $FeSO_4$
n^0_{Fe}	numero di moli iniziale di Fe
G_{H_2O}	peso di H_2O in g
M_{H_2O}	peso molecolare di H_2O: 18 g/mol
G_{soluz}	peso della soluzione di H_2SO_4 in g
$G_{H_2SO_4}$	peso di H_2SO_4 in g
$n_{H_2SO_4}$	numero di moli di H_2SO_4
n_{H_2O}	numero di moli di H_2O
$M_{H_2SO_4}$	peso molecolare di H_2SO_4: 98 g/mol
n_{H_2}	numero di moli di H_2
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$
V_{H_2}	volume di idrogeno in l

(a)

$$\begin{aligned} G_{FeSO_4} &= n_{FeSO_4} M_{FeSO_4} \times 10^{-3} \\ &= n^0_{Fe} M_{FeSO_4} \times 10^{-3} \\ &= \left(\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}}\right) M_{FeSO_4} \times 10^{-3} \\ &= 2.18\ kg \end{aligned}$$

(b)

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

$$\begin{aligned}
G_{H_2O} &= n_{H_2O}M_{H_2O} \\
&= \left(7n_{FeSO_4} - \boxed{n_{H_2O} \text{ da } H_2SO_4}\right)M_{H_2O} \\
&= \left(7n^0_{Fe} - \frac{\boxed{G_{H_2O} \text{ da } H_2SO_4}}{M_{H_2O}}\right)M_{H_2O} \\
&= \left(7\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}} - \frac{G_{soluz}\left(1-(\%)_{H_2SO_4}\times 10^{-2}\right)}{M_{H_2O}}\right)M_{H_2O} \\
&= \left(7\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}} - \frac{\left(\frac{G_{H_2SO_4}}{(\%)_{H_2SO_4}\times 10^{-2}}\right)\left(1-(\%)_{H_2SO_4}\times 10^{-2}\right)}{M_{H_2O}}\right)M_{H_2O} \\
&= \left(7\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}} - \frac{\left(\frac{n_{H_2SO_4}M_{H_2SO_4}}{(\%)_{H_2SO_4}\times 10^{-2}}\right)\left(1-(\%)_{H_2SO_4}\times 10^{-2}\right)}{M_{H_2O}}\right)M_{H_2O} \\
&= \left(7\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}} - \frac{\left(\frac{\left(n^0_{Fe}\left(1+\%\times 10^{-2}\right)\right)M_{H_2SO_4}}{(\%)_{H_2SO_4}\times 10^{-2}}\right)\left(1-(\%)_{H_2SO_4}\times 10^{-2}\right)}{M_{H_2O}}\right)M_{H_2O} \\
&= \left(7\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}} - \frac{\left(\frac{\left(\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}}\left(1+\%\times 10^{-2}\right)\right)M_{H_2SO_4}}{(\%)_{H_2SO_4}\times 10^{-2}}\right)\left(1-(\%)_{H_2SO_4}\times 10^{-2}\right)}{M_{H_2O}}\right)M_{H_2O} \\
&= 1602.15\,g
\end{aligned}$$

(c)

$$\begin{aligned}
V_{H_2} &= \frac{n_{H_2}RT}{P} \\
&= \frac{n^0_{Fe}RT}{P} \\
&= \frac{\frac{G_{Fe}}{M_{Fe}}RT}{P} \\
&= 344.17\,l
\end{aligned}$$

1^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Autunnale – a.a. 1994-1995

Esercizio 1

La costante di instabilita' a 25 C della reazione:

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$$

e' di 2.0×10^{-9}.
Trovare la concentrazione di NH_3 che deve avere una soluzione $1.0 \times 10^{-2}\ M$ di $ZnSO_4$ affinche' la concentrazione di Zn^{2+} non complessato sia uguale a $1.0 \times 10^{-5}\ M$.

SVOLGIMENTO

Dati:

$K_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}$	2.0×10^{-9}
$C^0_{ZnSO_4}$	$1.0 \times 10^{-2}\ M$
$[Zn^{2+}]$	$1.0 \times 10^{-5}\ M$

$$\begin{array}{lllcl}
 & Zn^{2+} & +4NH_3 & \overset{K}{\rightleftharpoons} & [Zn(NH_3)_4]^{2+} \\
t=0 & [Zn^{2+}]_{t=0} & [NH_3]_{t=0} & & 0 \\
t=\infty & [Zn^{2+}] & [NH_3]_{t=0} - 4\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right) & & \left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right)
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[\,[Zn(NH_3)_4]^{2+}\,]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} \\
\frac{1}{K_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}} &= \frac{[\,[Zn(NH_3)_4]^{2+}\,]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} \\
&= \frac{\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right)}{[Zn^{2+}]\left([NH_3]_{t=0} - 4\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right)\right)^4} \\
K_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} &= \frac{[Zn^{2+}]\left([NH_3]_{t=0} - 4\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right)\right)^4}{\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right)} \\
\left([NH_3]_{t=0} - 4\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right)\right)^4 &= K_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} \frac{\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right)}{[Zn^{2+}]} \\
[NH_3]_{t=0} - 4\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right) &= \left(K_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} \frac{\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right)}{[Zn^{2+}]}\right)^{\frac{1}{4}} \\
[NH_3]_{t=0} &= 4\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right) + \\
&\quad \left(K_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} \frac{\left([Zn^{2+}]_{t=0} - [Zn^{2+}]\right)}{[Zn^{2+}]}\right)^{\frac{1}{4}} \\
&= 0.0776\ M
\end{aligned}$$

Esercizio 2

Trovare l'innalzamento ebullioscopico e la pressione osmotica a 25 C delle seguenti soluzioni:

a. $NaOH$ 0.1M ($d = 1.05\, g/ml$)

b. H_2SO_4 al 2.52% ($d = 1.015\, g/ml$)

c. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ in concentrazione 6.15 g/l ($d = 1.0\, g/ml$)

Per l'acqua: $k_{eb} = 0.515\ \ Ckg/mol$.

SVOLGIMENTO

Dati:

T	$25\, C = 298\, K$
C^0_{NaOH}	$0.1\, M$
$C^0_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}$	$6.15\, g/l$
d_{NaOH}	$1.05\, g/ml$
$d_{H_2SO_4}$	$1.015\, g/ml$
$d_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}$	$1.0\, g/ml$
$(\%)_{H_2SO_4}$	2.52

Altri simboli:

m	molalita' colligativa
C	molarita' colligativa
m_{NaOH}	molalita' di $NaOH$
$m_{H_2SO_4}$	molalita' di H_2SO_4
$m_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}$	molalita' di $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
n_{NaOH}	numero di moli di $NaOH$
$n_{H_2SO_4}$	numero di moli di H_2SO_4
$n_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}$	numero di moli di $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
G_{NaOH}	peso di $NaOH$ in kg
$G_{H_2SO_4}$	peso di H_2SO_4 in kg
$G_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}$	peso di $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ in kg
G_{H_2O}	peso di H_2O in kg
G_{soluz}	peso di soluzione in kg
M_{NaOH}	peso molecolare di $NaOH$: 32 g/mol
$M_{H_2SO_4}$	peso molecolare di H_2SO_4: 98 g/mol
$M_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}$	peso molecolare di $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$: 570 g/mol
M_{H_2O}	peso molecolare di H_2O: 18 g/mol
F_{H_2O}	frazione di H_2O
V	volume di soluzione in l
R	costante dei gas: 0.082 $(l\, atm)/(mol\, K)$

(a)

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

$$
\begin{aligned}
\Delta T &= k_{eb} m \\
&= k_{eb} 2 m_{NaOH} \\
&= k_{eb} 2 \frac{n_{NaOH}}{G_{H_2O}} \\
&= k_{eb} 2 \frac{n_{NaOH}}{G_{soluz} - G_{NaOH}} \\
&= k_{eb} 2 \frac{C^0_{NaOH} V}{G_{soluz} - G_{NaOH}} \\
&= k_{eb} 2 \frac{C^0_{NaOH} V}{d_{NaOH} V - G_{NaOH}} \\
&= k_{eb} 2 \frac{C^0_{NaOH} V}{d_{NaOH} V - n_{NaOH} M_{NaOH} 10^{-3}} \\
&= k_{eb} 2 \frac{C^0_{NaOH} V}{d_{NaOH} V - C^0_{NaOH} V M_{NaOH} 10^{-3}} \\
&= k_{eb} 2 \frac{C^0_{NaOH}}{d_{NaOH} - C^0_{NaOH} M_{NaOH} 10^{-3}} \\
&= 9.84 \times 10^{-2}\ C
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Pi &= CRT \\
&= 2[NaOH]RT \\
&= 2C^0_{NaOH} RT \\
&= 4.89\ atm
\end{aligned}
$$

(b)

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$$

$$
\begin{aligned}
\Delta T &= k_{eb} m \\
&= k_{eb} 3 m_{H_2SO_4} \\
&= k_{eb} 3 \frac{n_{H_2SO_4}}{G_{H_2O}} \\
&= k_{eb} 3 \frac{\frac{G_{H_2SO_4} 10^3}{M_{H_2SO_4}}}{G_{H_2O}} \\
&= k_{eb} 3 \frac{\frac{G_{H_2SO_4} 10^3}{M_{H_2SO_4}}}{G_{soluz} - G_{H_2SO_4}} \\
&= k_{eb} 3 \frac{\frac{G_{H_2SO_4} 10^3}{M_{H_2SO_4}}}{G_{soluz} - G_{soluz} (\%)_{H_2SO_4} 10^{-2}} \\
&= k_{eb} 3 \frac{\frac{G_{soluz} (\%)_{H_2SO_4} 10^{-2} 10^3}{M_{H_2SO_4}}}{G_{soluz} - G_{soluz} (\%)_{H_2SO_4} 10^{-2}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= k_{eb} 3 \frac{\frac{(\%)_{H_2SO_4} 10}{M_{H_2SO_4}}}{1 - (\%)_{H_2SO_4}\, 10^{-2}} \\
&= 0.4076\, C
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Pi &= CRT \\
&= 3[H_2SO_4]RT \\
&= 3\frac{n_{H_2SO_4}}{V} RT \\
&= 3\frac{\frac{G_{H_2SO_4} 10^3}{M_{H_2SO_4}}}{V} RT \\
&= 3\frac{\frac{G_{soluz} (\%)_{H_2SO_4} 10^{-2} 10^3}{M_{H_2SO_4}}}{V} RT \\
&= 3\frac{G_{soluz}}{V} \frac{(\%)_{H_2SO_4}\, 10}{M_{H_2SO_4}} RT \\
&= 3 d_{H_2SO_4} \frac{(\%)_{H_2SO_4}\, 10}{M_{H_2SO_4}} RT \\
&= 19.13\, atm
\end{aligned}
$$

(c)

$$
Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 18H_2O
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta T &= k_{eb} m \\
&= k_{eb} 5 m_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} \\
&= k_{eb} 5 \frac{n_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}}{G_{H_2O}} \\
&= k_{eb} 5 \frac{\frac{G_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} 10^3}{M_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}}}{G_{H_2O}} \\
&= k_{eb} 5 \frac{\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} V 10^{-3} 10^3}{M_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}}}{G_{H_2O}} \\
&= k_{eb} 5 \frac{\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} V}{M_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}}}{\boxed{H_2O \text{ da soluz.}} + \boxed{H_2O \text{ da } Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}} \\
&= k_{eb} 5 \frac{\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} V}{M_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}}}{\left(G_{soluz} - G_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}\right) + 18 n_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} M_{H_2O} 10^{-3}} \\
&= k_{eb} 5 \frac{\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} V}{M_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}}}{\left(d_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} V - C^0_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} V 10^{-3}\right) + 18 \left(\frac{G_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} 10^3}{M_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}}\right) M_{H_2O} 10^{-3}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= k_{eb}5\frac{\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}V}{M_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}}{\left(d_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}V - C^0_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}V10^{-3}\right) + 18\left(\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}V10^{-3}10^3}{M_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}\right)M_{H_2O}10^{-3}} \\
&= k_{eb}5\frac{\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}{M_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}}{\left(d_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O} - C^0_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}10^{-3}\right) + 18\left(\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}{M_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}\right)M_{H_2O}10^{-3}} \\
&= 0.0279\ C
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Pi &= CRT \\
&= 5[Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O]RT \\
&= 5\frac{n_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}{V}RT \\
&= 5\frac{\frac{G_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}10^3}{M_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}}{V}RT \\
&= 5\frac{\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}V10^{-3}10^3}{M_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}}{V}RT \\
&= 5\frac{C^0_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}{M_{Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O}}RT \\
&= 1.32\ atm
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Si abbia la seguente pila:

(anodo) $Zn/Zn^{2+}\ (0.1\ M)//CH_3COOH\ (0.2\ M), CH_3COONa\ (0.1\ M)/Pt, H_2\ (1\ atm)$ (catodo)

Il volume della soluzione di zinco e' di 500 ml e quello della soluzione tampone di 300 ml. Determinare il pH del tampone e la forza elettromotrice della pila all'inizio e dopo il passaggio di 5000 C.
$K_{CH_3COOH} = 1.8\times 10^{-5}$, $E^0_{H+/H_2} = 0.0\ V$, $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.75\ V$

SVOLGIMENTO

Dati:

T	$25\ C = 298\ K$
$C^0_{Zn^{2+}}$	$0.1\ M$
$C^0_{CH_3COOH}$	$0.2\ M$
$C^0_{CH_3COONa}$	$0.1\ M$
p_{H_2}	$1.0\ atm$
$V_{Zn^{2+}}$	$500\ ml = 0.5\ l$
$V_{tampone}$	$300\ ml = 0.3\ l$
Q	$5000\ C$
K_{CH_3COOH}	1.8×10^{-5}
$E^0_{H^+/H_2}$	$0.0\ V$
$E^0_{Zn^{2+}/Zn}$	$-0.75\ V$

Altri simboli:

$n_{Zn^{2+}}$	numero di moli di Zn^{2+}
n_{H^+}	numero di moli di H^+
n_{el}	numero di moli di e^-
F	costante di Faraday: 96500 C/mol
R	costante dei gas: 8.3143 $J/(mol\,K)$
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

Calcolo del pH prima del passaggio di 5000 C

$$\begin{array}{llcll} & CH_3COOH & \overset{K_{CH_3COOH}}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H^+ \\ t=0 & [CH_3COOH]_{t=0} & & [CH_3COO^-]_{t=0} & \approx 0 \\ t=\infty & [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] & & [CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+] & [H^+] \end{array}$$

$$K_{CH_3COOH} = \frac{([CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+])[H^+]}{([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+])}$$

NOTA:

$$\left.\begin{array}{l} K_{CH_3COOH} \to 0 \\ [CH_3COO^-]_{t=0} > 0 \end{array}\right\} \Rightarrow [H^+] \approx 0$$

$$\Rightarrow \begin{array}{l} [CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+] \approx [CH_3COO^-]_{t=0} \\ [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] \approx [CH_3COOH]_{t=0} \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_{CH_3COOH} &\approx \frac{[CH_3COO^-]_{t=0}[H^+]}{[CH_3COOH]_{t=0}} \\ [H^+] &\approx K_{CH_3COOH}\frac{[CH_3COOH]_{t=0}}{[CH_3COO^-]_{t=0}} \\ &= K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COO^-}} \qquad (1) \\ 10^{-pH} &\approx K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COO^-}} \\ -pH &\approx \log\left(K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COO^-}}\right) \\ pH &\approx -\log\left(K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COO^-}}\right) \\ &= 4.44 \end{aligned}$$

Calcolo dell forza elettromotrice prima del passaggio di 5000 C

$$\begin{aligned} 2H^+ + 2e^- &\rightleftharpoons H_2 \\ Zn^{2+} + 2e^- &\rightleftharpoons Zn \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
fem &= E_{cat} - E_{an} \\
&= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right) - \left(E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Zn^{2+}]}{1}\right)\right)
\end{aligned}
$$

Sostituendo dalla (1):

$$
\begin{aligned}
fem &= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\left(K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}}{C^0_{CH_3COO^-}}\right)^2}{p_{H_2}}\right) - \left(E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{C^0_{Zn^{2+}}}{1}\right)\right) \\
&= 0.517\, V
\end{aligned}
$$

Calcolo del pH dopo il passaggio di $5000\, C$

Si puo' assumere che gli ioni idrogeno ridotti al catodo provengano solo da CH_3COOH.

$$2CH_3COOH + 2e^- \rightleftharpoons 2CH_3COO^- + H_2$$

$$
\begin{array}{llcll}
 & CH_3COOH & \overset{K_{CH_3COOH}}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H^+ \\
t=0 & [CH_3COOH]_{t=0} & & [CH_3COO^-]_{t=0} & \approx 0 \\
t=\infty & [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] & & [CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+] & [H^+]
\end{array}
$$

$$K_{CH_3COOH} = \frac{([CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+])[H^+]}{([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+])}$$

NOTA:

$$
\left.\begin{array}{l} K_{CH_3COOH} \to 0 \\ [CH_3COO^-]_{t=0} > 0 \end{array}\right\} \Rightarrow [H^+] \approx 0
$$

$$
\begin{aligned}
\Rightarrow\ & [CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+] \approx [CH_3COO^-]_{t=0} \\
& [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] \approx [CH_3COOH]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K_{CH_3COOH} &\approx \frac{[CH_3COO^-]_{t=0}[H^+]}{[CH_3COOH]_{t=0}} \\
[H^+] &\approx K_{CH_3COOH}\frac{[CH_3COOH]_{t=0}}{[CH_3COO^-]_{t=0}} \\
&= K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH} - \boxed{\text{$[CH_3COOH]$ consumata per elettrolisi}}}{C^0_{CH_3COO^-} + \boxed{\text{$[CH_3COO^-]$ prodotta per elettrolisi}}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}-\frac{n_{el}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-}+\frac{n_{el}}{V_{tampone}}} \\
&= K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}-\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-}+\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}} \qquad (2)\\
10^{-pH} &\approx K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}-\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-}+\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}} \\
-pH &\approx \log\left(K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}-\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-}+\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}\right) \\
pH &\approx -\log\left(K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}-\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-}+\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}\right) \\
&= 5.74
\end{aligned}
$$

Calcolo della forza elettromotrice dopo il passaggio di $5000\,C$

$$
\begin{aligned}
2H^+ + 2e^- &\rightleftharpoons H_2 \\
Zn^{2+} + 2e^- &\rightleftharpoons Zn
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
fem &= E_{cat} - E_{an} \\
&= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right) - \left(E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Zn^{2+}]}{1}\right)\right)
\end{aligned}
$$

Sostituendo dalla (2):

$$
\begin{aligned}
fem &= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\left(K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}-\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-}+\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}\right)^2}{p_{H_2}}\right) - \left(E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Zn^{2+}]}{1}\right)\right) \\
&= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\left(K_{CH_3COOH}\frac{C^0_{CH_3COOH}-\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-}+\frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}\right)^2}{p_{H_2}}\right)
\end{aligned}
$$

$$- \left(E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C^0_{Zn^{2+}} + \boxed{\text{ioni zinco prodotti per elettrolisi}}}{1} \right) \right)$$

$$= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\left(K_{CH_3COOH} \frac{C^0_{CH_3COOH} - \frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-} + \frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}} \right)^2}{p_{H_2}} \right)$$

$$- \left(E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C^0_{Zn^{2+}} + \frac{n_{Zn^{2+}}}{V_{Zn^{2+}}}}{1} \right) \right)$$

$$= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\left(K_{CH_3COOH} \frac{C^0_{CH_3COOH} - \frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-} + \frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}} \right)^2}{p_{H_2}} \right)$$

$$- \left(E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C^0_{Zn^{2+}} + \frac{\frac{1}{2} n_{el}}{V_{Zn^{2+}}}}{1} \right) \right)$$

$$= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\left(K_{CH_3COOH} \frac{C^0_{CH_3COOH} - \frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}}{C^0_{CH_3COO^-} + \frac{\frac{Q}{F}}{V_{tampone}}} \right)^2}{p_{H_2}} \right)$$

$$- \left(E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C^0_{Zn^{2+}} + \frac{\frac{1}{2} \frac{Q}{F}}{V_{Zn^{2+}}}}{1} \right) \right)$$

$$= 0.4346\ V$$

Esercizio 4

Si consideri la seguente reazione:

$$2Ag + H_2S \rightleftharpoons Ag_2S + H_2$$

la cui costante K_P a 25 C vale 26.0.
Trovare quanti grammi di Ag vengono attaccati dall'acido solfidrico gassoso quando il metallo puro viene introdotto in un recipiente di un litro pieno di H_2S alla pressione di 760 $mmHg$.

SVOLGIMENTO

Dati:

K_P	26.0
T	$25\ C = 298\ K$
V	$1.0\ l$
P^0	$760\ torr = 1\ atm$

Altri simboli:

$n^0_{H_2S}$	numero iniziale di moli di H_2S
n_{H_2}	numero di moli di H_2
n_T	numero totale di moli
x_{H_2S}	frazione molare di H_2S
x_{H_2}	frazione molare di H_2
n_{Ag}	numero di moli di Ag
G_{Ag}	peso di Ag in g
M_{Ag}	peso molecolare di Ag: 107.868 g/mol
P	pressione totale in atm
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

$$
\begin{array}{llllll}
 & 2Ag & +H_2S & \overset{K_P}{\rightleftharpoons} & Ag_2S & H_2 \\
t=0 & & n^0_{H_2S} & & & 0 \\
t=\infty & & n^0_{H_2S} - n_{H_2} & & & n_{H_2}
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_P &= \frac{p_{H_2}}{p_{H_2S}} \\
&= \frac{x_{H_2}P}{x_{H_2S}P} \\
&= \frac{\frac{n_{H_2}}{n_T}P}{\frac{n_{H_2S}}{n_T}P} \\
&= \frac{n_{H_2}}{n_{H_2S}} \\
&= \frac{n_{H_2}}{n^0_{H_2S} - n_{H_2}} \\
\frac{1}{K_P} &= \frac{n^0_{H_2S} - n_{H_2}}{n_{H_2}} \\
&= \frac{n^0_{H_2S}}{n_{H_2}} - 1 \\
\frac{n^0_{H_2S}}{n_{H_2}} &= \frac{1}{K_P} + 1 \\
\frac{n_{H_2}}{n^0_{H_2S}} &= \frac{1}{\frac{1}{K_P} + 1} \\
n_{H_2} &= n^0_{H_2S}\frac{1}{\frac{1}{K_P} + 1} \\
&= \left(\frac{P^0V}{RT}\right)\frac{1}{\frac{1}{K_P} + 1}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
G_{Ag} &= n_{Ag}M_{Ag} \\
&= 2n_{H_2}M_{Ag} \\
&= 2\left(\left(\frac{P^0V}{RT}\right)\frac{1}{\frac{1}{K_P}+1}\right)M_{Ag} \\
&= 8.58\ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Il permanganato di potassio, in ambiente acido per acido solforico, ossida l'acqua ossigenata con formazione di solfato di manganese e sviluppo di ossigeno. Scrivere l'equazione di ossidoriduzione e stabilire:

a. il volume di soluzione 0.1 N di permanganato necessario per ossidare 100 g di una soluzione al 25% in peso di acqua ossigenata

b. il volume di ossigeno che si libera a 20 C e 745 $torr$

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{MnO_4^-}$	0.1 N
G_{soluz}	100 g
%	25
T	$20\ C = 293\ K$
P	$745\ torr = \frac{745}{760}\ atm$

Altri simboli:

n_{eq,MnO_4^-}	numero di equivalenti di MnO_4^-
n_{eq,H_2O_2}	numero di equivalenti di H_2O_2
$G_{H_2O_2}$	peso di H_2O_2 in g
M_{eq,H_2O_2}	peso equivalente di H_2O_2
$M_{H_2O_2}$	peso molecolare di H_2O_2: 34 g/mol
n_{O_2}	numero di moli di O_2
$n_{H_2O_2}$	numero di moli di H_2O_2
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

$$MnO_4^- + H_2O_2 + H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + O_2$$

$$
\begin{array}{lccccr}
\text{OX:} & H_2O_2 & \rightleftharpoons & O_2 + 2H^+ + 2e^- & \times 5 \\
\text{RED:} & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- & \rightleftharpoons & Mn^{2+} + 4H_2O & \times 2 \\
\hline
 & 5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 16H^+ & \rightleftharpoons & 5O_2 + 10H^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O & \\
 & 5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ & \rightleftharpoons & 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O & \\
 & 5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 & \rightleftharpoons & 5O_2 + 2MnSO_4 + 8H_2O + K_2SO_4 &
\end{array}
$$

(a)

$$
\begin{aligned}
V &= \frac{n_{eq,MnO_4^-}}{C^0_{MnO_4^-}} \\
&= \frac{n_{eq,H_2O_2}}{C^0_{MnO_4^-}} \\
&= \frac{\frac{G_{H_2O_2}}{M_{eq,H_2O_2}}}{C^0_{MnO_4^-}} \\
&= \frac{\frac{G_{H_2O_2}}{\frac{M_{H_2O_2}}{2}}}{C^0_{MnO_4^-}} \\
&= \frac{\frac{G_{soluz}\%10^{-2}}{\frac{M_{H_2O_2}}{2}}}{C^0_{MnO_4^-}} \\
&= 14.71\ l
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{aligned}
V &= \frac{n_{O_2}RT}{P} \\
&= \frac{n_{H_2O_2}RT}{P} \\
&= \frac{\frac{G_{H_2O_2}}{M_{H_2O_2}}RT}{P} \\
&= \frac{\frac{G_{soluz}\%10^{-2}}{M_{H_2O_2}}RT}{P} \\
&= 18.02\ l
\end{aligned}
$$

2^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Autunnale – a.a. 1994-1995

Esercizio 1

Scrivere in forma molecolare completa e bilanciare le seguenti reazioni di ossidoriduzione:

a. l'acido ossalico ($H_2C_2O_4$) in ambiente acido per acido solforico riduce il solfato di cerio(IV) a solfato di cerio(III) e lo iodato di potassio a iodio molecolare. L'acido ossalico si ossida ad anidride carbonica

b. in ambiente basico ($NaOH$) lo iodio riduce l'ipoclorito di sodio a cloruro e a sua volta si ossida a iodato

c. il manganato di potassio in ambiente basico (KOH) disproporziona a permanganato di potassio e diossido di manganese

SVOLGIMENTO

(a)

Reazione non bilanciata:

$$H_2C_2O_4 + H_2SO_4 + Ce(SO_4)_2 + KIO_3 \rightleftharpoons CO_2 + Ce_2(SO_4)_3 + I_2$$

$$\begin{array}{rccc r}
\text{OX:} & H_2C_2O_4 & \rightleftharpoons & 2CO_2 + 2e^- + 2H^+ & \times 6 \\
\hline
\text{RED:} & Ce^{4+} + e^- & \rightleftharpoons & Ce^{3+} & \times 2 \\
 & 2IO_3^- + 10e^- + 12H^+ & \rightleftharpoons & I_2 + 6H_2O & \\
 & 6H_2C_2O_4 + 2Ce^{4+} + 2IO_3^- + 12H^+ & \rightleftharpoons & 12CO_2 + 12H^+ + 2Ce^{3+} + I_2 + 6H_2O & \\
 & 6H_2C_2O_4 + 2Ce^{4+} + 2IO_3^- & \rightleftharpoons & 12CO_2 + 2Ce^{3+} + I_2 + 6H_2O & \\
 & 6H_2C_2O_4 + 2Ce(SO_4)_2 + 2KIO_3 & \rightleftharpoons & 12CO_2 + Ce_2(SO_4)_3 + I_2 + 6H_2O + K_2SO_4 &
\end{array}$$

(b)

Reazione non bilanciata:

$$I_2 + NaOH + NaClO \rightleftharpoons IO_3^- + Cl^-$$

$$\begin{array}{rccc r}
\text{OX:} & I_2 + 12OH^- & \rightleftharpoons & 2IO_3^- + 10e^- + 6H_2O & \\
\text{RED:} & ClO^- + 2e^- + H_2O & \rightleftharpoons & Cl^- + 2OH^- & \times 5 \\
\hline
 & I_2 + 12OH^- + 5ClO^- + 5H_2O & \rightleftharpoons & 2IO_3^- + 6H_2O + 5Cl^- + 10OH^- & \\
 & I_2 + 2OH^- + 5ClO^- & \rightleftharpoons & 2IO_3^- + H_2O + 5Cl^- & \\
 & I_2 + 2NaOH + 5NaClO & \rightleftharpoons & 2NaIO_3 + H_2O + 5NaCl &
\end{array}$$

(c)

Reazione non bilanciata:

$$K_2MnO_4 + KOH \rightleftharpoons KMnO_4 + MnO_2$$

$$\begin{array}{rccc r}
\text{OX:} & MnO_4^{2-} & \rightleftharpoons & MnO_4^- + e^- & \times 2 \\
\text{RED:} & MnO_4^{2-} + 2e^- + 2H_2O & \rightleftharpoons & MnO_2 + 4OH^- & \\
\hline
 & 3MnO_4^{2-} + 2H_2O & \rightleftharpoons & 2MnO_4^- + MnO_2 + 4OH^- & \\
 & 3K_2MnO_4 + 2H_2O & \rightleftharpoons & 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH &
\end{array}$$

Esercizio 2

Una soluzione contiene 3.4×10^{-2} moli di Cu^+ e 2.8×10^{-3} moli di Br^- in $100\ ml$. Calcolare quanti ml di NH_3 8.2 M devono essere contenuti nei 100 ml della soluzione affinche' non precipiti il $CuBr$.
$K_{PS,CuBr} = 4.9 \times 10^{-9}$, $K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+} = 1 \times 10^{-7}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$100\ ml = 0.1\ l$
$n^0_{Cu^+}$	$3.4 \times 10^{-2}\ mol$
$n^0_{Br^-}$	$2.8 \times 10^{-3}\ mol$
$C^0_{NH_3}$	$8.2\ M$
$K_{PS,CuBr}$	4.9×10^{-9}
$K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}$	1×10^{-7}

Altri simboli:

C_{crit,Cu^+}	massima concentrazione di Cu^+ compatibile con la concentrazione di Br^- presente in soluzione
$C^0_{Br^-}$	concentrazione di Br^- in mol/l
V_{NH_3}	volume richiesto in ml

$$Cu^+ + Br^- \rightleftharpoons CuBr$$

$$\begin{aligned}
K_{PS,CuBr} &= C_{crit,Cu^+}\, C^0_{Br^-} \\
C_{crit,Cu^+} &= \frac{K_{PS,CuBr}}{C^0_{Br^-}} \\
&= \frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}
\end{aligned}$$

$$\begin{array}{llll}
 & Cu^+ & +2NH_3 & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad [Cu(NH_3)_2]^+ \\
t=0 & [Cu^+]_{t=0} & [NH_3]_{t=0} & \quad 0 \\
t=\infty & C_{crit,Cu^+} & [NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}\right) & \quad [Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}}{\left([NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}\right)\right)^2 C_{crit,Cu^+}} \\
\frac{1}{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}} &= \frac{[Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}}{\left([NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}\right)\right)^2 C_{crit,Cu^+}} \\
\left([NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}\right)\right)^2 &= K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}\ \frac{[Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}}{C_{crit,Cu^+}} \\
[NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}\right) &= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}\ \frac{[Cu^+]_{t=0} - C_{crit,Cu^+}}{C_{crit,Cu^+}}}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
[NH_3]_{t=0} &= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}\frac{[Cu^+]_{t=0}-C_{crit,Cu^+}}{C_{crit,Cu^+}}} \\
&\quad +2\left([Cu^+]_{t=0}-C_{crit,Cu^+}\right) \\
&= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}\frac{\frac{n^0_{Cu^+}}{V}-C_{crit,Cu^+}}{C_{crit,Cu^+}}} \\
&\quad +2\left(\frac{n^0_{Cu^+}}{V}-C_{crit,Cu^+}\right) \\
&= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}\frac{\frac{n^0_{Cu^+}}{V}-\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}}{\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}}}+2\left(\frac{n^0_{Cu^+}}{V}-\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}\right) \\
\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}10^{-3}}{V} &= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}\frac{\frac{n^0_{Cu^+}}{V}-\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}}{\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}}}+2\left(\frac{n^0_{Cu^+}}{V}-\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}\right) \\
V_{NH_3} &= \frac{V}{C^0_{NH_3}10^{-3}}\left(\sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}\frac{\frac{n^0_{Cu^+}}{V}-\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}}{\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}}}\right. \\
&\quad \left.+2\left(\frac{n^0_{Cu^+}}{V}-\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}\right)\right) \\
&= 13.67\,ml
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Calcolare il pH di una soluzione preparata da 0.9 l di CH_3COOH 0.15 M e 0.1 l di $NaOH$ 1.0 M. Calcolare inoltre quanto varia il pH in seguito all'addizione a 100 ml della soluzione tampone di 2 ml di HCl 1 M e rispettivamente di 100 ml di H_2O pura.
$K_{CH_3COOH} = 1.76 \times 10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{CH_3COOH}	$0.9\ l$
V_{NaOH}	$0.1\ l$
$C^0_{CH_3COOH}$	$0.15\ M$
C^0_{NaOH}	$1.0\ M$
V_{soluz}	$100\ ml = 0.1\ l$
V_{HCl}	$2\ ml = 2 \times 10^{-3}\ l$
C^0_{HCl}	$1.0\ M$
V_{H_2O}	$100\ ml = 0.1\ l$
K_{CH_3COOH}	1.76×10^{-5}

Altri simboli:

pH_0	pH iniziale
pH_1	pH dopo aggiunta di HCl
pH_2	pH dopo aggiunta di H_2O
C_{eq,CH_3COOH}	concentrazione di equilibrio di CH_3COOH dopo il mescolamento delle soluzioni di CH_3COOH e $NaOH$
C_{eq,CH_3COO^-}	concentrazione di equilibrio di CH_3COO^- dopo il mescolamento delle soluzioni di CH_3COOH e $NaOH$
C_{eq,H^+}	concentrazione di equilibrio di H^+ dopo il mescolamento delle soluzioni di CH_3COOH e $NaOH$
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

Calcolo del pH iniziale

$$\begin{array}{llllll}
 & CH_3COOH & +OH^- & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H_2O \\
t=0 & [CH_3COOH]_{t=0} & [OH^-]_{t=0} & & 0 & \\
t=\infty & [CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) & [OH^-] & & [OH^-]_{t=0} - [OH^-] &
\end{array}$$

$$K = \frac{[OH^-]_{t=0} - [OH^-]}{([CH_3COOH]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]))\,[OH^-]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][OH^-]} \\
&= \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH][OH^-][H^+]} \\
&= \frac{K_{CH_3COOH}}{K_w} \to \infty
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K \to \infty \quad &\Rightarrow \quad \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow \quad [OH^-] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [OH^-]_{t=0} \leq [CH_3COOH]_{t=0} \\ [OH^-]_{t=0} - [CH_3COOH]_{t=0} & \text{se } [OH^-]_{t=0} > [CH_3COOH]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{[CH_3COOH]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{CH_3COOH} V_{CH_3COOH}}{V_{CH_3COOH}+V_{NaOH}}}{\frac{C^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH}+V_{NaOH}}} \\
&= \frac{C^0_{CH_3COOH} V_{CH_3COOH}}{C^0_{NaOH} V_{NaOH}} > 1 \\
&\Rightarrow [OH^-] \approx 0 \\
&\Rightarrow [OH^-]_{t=0} - [OH^-] \approx [OH^-]_{t=0} \\
&\Rightarrow [CH_3COOH]_{t=0} - \big([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\big) \approx [CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$K = \frac{K_{CH_3COOH}}{K_w} \approx \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})\,[OH^-]}$$

$$
\begin{aligned}
[OH^-] &= \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})} \\
\frac{K_w}{C_{eq,H^+}} &= \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})} \\
\frac{C_{eq,H^+}}{K_w} &= \left(\frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})} \right)^{-1} \\
C_{eq,H^+} &= K_w \left(\frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})} \right)^{-1} \\
10^{-pH_0} &= K_w \left(\frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})} \right)^{-1} \\
-pH_0 &= \log \left(K_w \left(\frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})} \right)^{-1} \right) \\
pH_0 &= -\log \left(K_w \left(\frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{([CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0})} \right)^{-1} \right) \\
&= -\log \left(K_w \left(\frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} \frac{\frac{C^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH} + V_{NaOH}}}{\left(\frac{C^0_{CH_3COOH} V_{CH_3COOH}}{V_{CH_3COOH} + V_{NaOH}} - \frac{C^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH} + V_{NaOH}} \right)} \right)^{-1} \right) \\
&= -\log \left(K_w \left(\frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} \frac{C^0_{NaOH} V_{NaOH}}{(C^0_{CH_3COOH} V_{CH_3COOH} - C^0_{NaOH} V_{NaOH})} \right)^{-1} \right) \\
&= 5.21
\end{aligned}
$$

Per il seguito serve:

$$
\begin{aligned}
C_{eq,CH_3COOH} &= [CH_3COOH]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) \\
&\approx [CH_3COOH]_{t=0} - [OH^-]_{t=0} \\
&= \frac{C^0_{CH_3COOH} V_{CH_3COOH}}{V_{CH_3COOH} + V_{NaOH}} - \frac{C^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH} + V_{NaOH}} \\
&= \frac{C^0_{CH_3COOH} V_{CH_3COOH} - C^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH} + V_{NaOH}} \qquad (1) \\
C_{eq,CH_3COO^-} &= [OH^-]_{t=0} - [OH^-] \\
&\approx [OH^-]_{t=0} \\
&= \frac{C^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH} + V_{NaOH}} \qquad (2)
\end{aligned}
$$

Calcolo del pH dopo aggiunta di HCl

$$
\begin{array}{llll}
 & CH_3COO^- & +H^+ \quad \overset{K}{\rightleftharpoons} & CH_3COOH \\
t=0 & [CH_3COO^-]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & [CH_3COOH]_{t=0} \\
t=\infty & [CH_3COO^-]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & [CH_3COOH]_{t=0} + ([H^+]_{t=0} - [H^+])
\end{array}
$$

$$K = \frac{[CH_3COOH]_{t=0} + ([H^+]_{t=0} - [H^+])}{([CH_3COO^-]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{K_{CH_3COOH}} \to \infty \\ K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\ &\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \le [CH_3COO^-]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [CH_3COO^-]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} > [CH_3COO^-]_{t=0} \end{cases} \end{aligned}$$

Tenendo presente la (2):

$$\begin{aligned} \frac{[H^+]_{t=0}}{[CH_3COO^-]_{t=0}} &= \frac{\frac{C_{eq,H^+}V_{soluz}}{V_{soluz}+V_{HCl}} + \frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V_{soluz}+V_{HCl}}}{\frac{C_{eq,CH_3COO^-}V_{soluz}}{V_{soluz}+V_{HCl}}} \\ &= \frac{C_{eq,H^+}V_{soluz} + C^0_{HCl}V_{HCl}}{C_{eq,CH_3COO^-}V_{soluz}} \\ &= \frac{10^{-pH_0}V_{soluz} + C^0_{HCl}V_{HCl}}{\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{soluz}}V_{soluz}} \\ &= \frac{10^{-pH_0}V_{soluz} + C^0_{HCl}V_{HCl}}{C^0_{NaOH}V_{NaOH}} < 1 \\ &\Rightarrow [H^+] \approx 0 \\ &\Rightarrow [CH_3COOH]_{t=0} + \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [CH_3COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0} \\ &\Rightarrow [CH_3COO^-]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0} \end{aligned}$$

Tenendo presenti le (1) e (2):

$$\begin{aligned} K = \frac{1}{K_{CH_3COOH}} &\approx \frac{[CH_3COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{\left([CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)[H^+]} \\ [H^+] &\approx K_{CH_3COOH}\frac{[CH_3COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}} \\ 10^{-pH_1} &\approx K_{CH_3COOH}\frac{[CH_3COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}} \\ -pH_1 &\approx \log\left(K_{CH_3COOH}\frac{[CH_3COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}}\right) \\ pH_1 &\approx -\log\left(K_{CH_3COOH}\frac{[CH_3COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}}\right) \\ \Delta pH &= pH_1 - pH_0 \\ &\approx -\log\left(K_{CH_3COOH}\frac{[CH_3COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}}\right) - pH_0 \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= -\log\left(K_{CH_3COOH}\frac{\frac{C_{eq,CH_3COOH}V_{soluz}}{V_{soluz}+V_{HCl}}+\left(\frac{C_{eq,H^+}V_{soluz}}{V_{soluz}+V_{HCl}}+\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V_{soluz}+V_{HCl}}\right)}{\left(\frac{C_{eq,CH_3COO^-}V_{soluz}}{V_{soluz}+V_{HCl}}\right)-\left(\frac{C_{eq,H^+}V_{soluz}}{V_{soluz}+V_{HCl}}+\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V_{soluz}+V_{HCl}}\right)}\right)-pH_0\\
&= -\log\left(K_{CH_3COOH}\frac{C_{eq,CH_3COOH}V_{soluz}+\left(C_{eq,H^+}V_{soluz}+C^0_{HCl}V_{HCl}\right)}{\left(C_{eq,CH_3COO^-}V_{soluz}\right)-\left(C_{eq,H^+}V_{soluz}+C^0_{HCl}V_{HCl}\right)}\right)-pH_0\\
&= -\log\left(K_{CH_3COOH}\frac{C_{eq,CH_3COOH}V_{soluz}+\left(10^{-pH_0}V_{soluz}+C^0_{HCl}V_{HCl}\right)}{\left(C_{eq,CH_3COO^-}V_{soluz}\right)-\left(10^{-pH_0}V_{soluz}+C^0_{HCl}V_{HCl}\right)}\right)-pH_0\\
&= -\log\left(K_{CH_3COOH}\frac{\left(\frac{C^0_{CH_3COOH}V_{CH_3COOH}-C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH}+V_{NaOH}}\right)V_{soluz}+}{\left(\left(\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH}+V_{NaOH}}\right)V_{soluz}\right)-}\right.\\
&\qquad\left.\frac{\left(10^{-pH_0}V_{soluz}+C^0_{HCl}V_{HCl}\right)}{\left(10^{-pH_0}V_{soluz}+C^0_{HCl}V_{HCl}\right)}\right)-pH_0\\
&= -0.29
\end{aligned}
$$

Calcolo del pH dopo diluizione

Il pH di una soluzione tampone e' indipendente dalla diluizione. Il calcolo del pH dopo aggiunta dell'acqua e' infatti identico a quello del pH iniziale, a meno di un fattore $V_{soluz}/\left(V_{soluz}+V_{H_2O}\right)$ che va a moltiplicare le concentrazioni iniziali $\left[OH^-\right]_{t=0}$ e $\left[CH_3COOH\right]_{t=0}$. Si puo' vedere facilmente che tale fattore si semplifica nel calcolo lasciando il risultato immutato.
Quindi:

$$
\begin{aligned}
pH_2 &= pH_0\\
\Delta pH &= pH_2 - pH_0\\
&= 0
\end{aligned}
$$

Esercizio 4

Si abbia la seguente pila:

$$\text{(anodo) } Pb/PbSO_4\ \ (sat, 1\ l)//Ag^+\ \ (0.5\ M,\ 1\ l)/Ag \text{ (catodo)}$$

Calcolare:

a. la forza elettromotrice iniziale

b. la forza elettromotrice dopo il passaggio di 30000 C

$E^0_{Ag^+/Ag}=0.8\ V$, $E^0_{Pb^{2+}/Pb}=-0.13\ V$, $K_{PS,PbSO_4}=1.9\times10^{-8}$

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{Ag^+}$	$0.5\ M$
$E^0_{Ag^+/Ag}$	$0.8\ V$
$E^0_{Pb^{2+}/Pb}$	$-0.13\ V$
V_{Ag^+}	$1.0\ l$
$V_{Pb^{2+}}$	$1.0\ l$
Q	$30000\ C$
$K_{PS,PbSO_4}$	1.9×10^{-8}

Altri simboli:

$C_{sat,Pb^{2+}}$	concentrazione di Pb^{2+} nella soluzione satura prima del passaggio di corrente
$n_{Pb^{2+}}$	numero di moli di Pb^{2+}
n_{Ag^+}	numero di moli di Ag^+
n_{el}	numero di moli di elettroni
F	costante di Faraday: 96500 C/mol
R	costante dei gas: 8.3143 $J/(mol\,K)$
T	temperatura: 298 K

(a)

$$\begin{aligned} Pb^{2+} + 2e^- &\rightleftharpoons Pb \\ Ag^+ + e^- &\rightleftharpoons Ag \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} fem &= E_{cat} - E_{an} \\ &= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F}\ln\left(\frac{[Ag^+]}{1}\right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Pb^{2+}]}{1}\right)\right) \\ &= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F}\ln\left(\frac{C^0_{Ag^+}}{1}\right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{C_{sat,Pb^{2+}}}{1}\right)\right) \end{aligned}$$

Per trovare $C_{sat,Pb^{2+}}$:

$$PbSO_4 \overset{K_{PS,PbSO_4}}{\rightleftharpoons} Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$\begin{aligned} K_{PS,PbSO_4} &= [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] \\ &= C^2_{sat,Pb^{2+}} \\ C_{sat,Pb^{2+}} &= \sqrt{K_{PS,PbSO_4}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} fem &= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F}\ln\left(\frac{C^0_{Ag^+}}{1}\right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\sqrt{K_{PS,PbSO_4}}}{1}\right)\right) \\ &= 1.0263\ V \end{aligned}$$

(b)

$$\begin{aligned} Pb^{2+} + 2e^- &\rightleftharpoons Pb \\ Ag^+ + e^- &\rightleftharpoons Ag \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} fem &= E_{cat} - E_{an} \\ &= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F}\ln\left(\frac{[Ag^+]}{1}\right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Pb^{2+}]}{1}\right)\right) \end{aligned}$$

Per trovare $[Pb^{2+}]$:

$$\begin{array}{llll} & Pb^{2+} & +SO_4^{2-} & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad PbSO_4 \\ t=0 & [Pb^{2+}]_{t=0} & [SO_4^{2-}]_{t=0} & \\ t=\infty & [Pb^{2+}] & [SO_4^{2-}]_{t=0} - \left([Pb^{2+}]_{t=0} - [Pb^{2+}]\right) & \end{array}$$

$$K = \frac{1}{[Pb^{2+}]\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - ([Pb^{2+}]_{t=0} - [Pb^{2+}])\right)}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{K_{PS,PbSO_4}} \to \infty \\ K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\ &\Rightarrow [Pb^{2+}] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [Pb^{2+}]_{t=0} \le [SO_4^{2-}]_{t=0} \\ [Pb^{2+}]_{t=0} - [SO_4^{2-}]_{t=0} & \text{se } [Pb^{2+}]_{t=0} > [SO_4^{2-}]_{t=0} \end{cases} \end{aligned}$$

Ovviamente:

$$\begin{aligned} \frac{[Pb^{2+}]_{t=0}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}} &= \frac{C_{sat,Pb^{2+}} + \boxed{\begin{array}{l}[Pb^{2+}] \text{ prodotta} \\ \text{per elettrolisi}\end{array}}}{C_{sat,Pb^{2+}}} > 1 \\ \Rightarrow \quad [Pb^{2+}] &\approx [Pb^{2+}]_{t=0} - [SO_4^{2-}]_{t=0} \\ &= C_{sat,Pb^{2+}} + \boxed{\begin{array}{l}[Pb^{2+}] \text{ prodotta} \\ \text{per elettrolisi}\end{array}} - C_{sat,Pb^{2+}} \\ &= \boxed{\begin{array}{l}[Pb^{2+}] \text{ prodotta} \\ \text{per elettrolisi}\end{array}} \\ &= \frac{n_{Pb^{2+}}}{V_{Pb^{2+}}} \\ &= \frac{\frac{n_{el}}{2}}{V_{Pb^{2+}}} \\ &= \frac{\frac{\frac{Q}{F}}{2}}{V_{Pb^{2+}}} \end{aligned}$$

Per trovare $[Ag^+]$:

$$
\begin{aligned}
[Ag^+] &= C^0_{Ag^+} - \boxed{\begin{array}{l}[Ag^+] \text{ consuma-}\\ \text{ta per elettrolisi}\end{array}} \\
&= C^0_{Ag^+} - \frac{n_{Ag^+}}{V_{Ag^+}} \\
&= C^0_{Ag^+} - \frac{n_{el}}{V_{Ag^+}} \\
&= C^0_{Ag^+} - \frac{\frac{Q}{F}}{V_{Ag^+}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
fem &= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F} \ln \left(\frac{\left(C^0_{Ag^+} - \frac{\frac{Q}{F}}{V_{Ag^+}} \right)}{1} \right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\left(\frac{\frac{\frac{Q}{F}}{2}}{V_{Pb^{2+}}} \right)}{1} \right) \right) \\
&= 0.9111\, V
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

L'abbassamento crioscopico di una soluzione ottenuta sciogliendo in 50 ml di 1,2-dibromoetano ($d = 2.18\ kg/l$) 3.18 g di una sostanza organica composta da C al 69.4%, da H al 3.85% e da N, e' di 3.3 C. D'altra parte, l'abbassamento crioscopico di una soluzione di 10.5 g di un composto organico di peso molecolare 186.2 g/mol, in 100 ml dello stesso solvente e' di 3.05 C. Trovare la formula molecolare del composto incognito.

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$50\ ml = 50 \times 10^{-3}\ l$
d	$2.18\ kg/l$
G	$3.18\ g$
$(\%)_C$	69.4
$(\%)_H$	3.85
ΔT	$3.30\ C$
G_1	$10.5\ g$
M_1	$186.1\ g/mol$
V_1	$100\ ml = 0.1\ l$
ΔT_1	$3.05\ C$

Altri simboli:

k_{cr}	costante crioscopica del solvente
M	peso molecolare del composto incognito in g/mol
m	molalita' del composto incognito
n	numero di moli del composto incognito
G_{solv}	peso in kg del solvente usato nel primo esperimento
m_1	molalita' nel secondo esperimento
n_1	numero di moli del composto usato nel secondo esperimento
$G_{1,solv}$	peso in kg del solvente usato nel secondo esperimento
M_C	peso atomico del C: 12.011 g/mol
M_H	peso atomico del H: 1.008 g/mol
M_N	peso atomico del N: 14.007 g/mol

Per trovare il peso molecolare del composto incognito:

$$\begin{aligned}
\Delta T &= k_{cr} m \\
&= k_{cr} \frac{n}{G_{solv}} \\
&= k_{cr} \frac{n}{dV} \\
&= k_{cr} \frac{\frac{G}{M}}{dV} \\
&= k_{cr} \frac{G}{M dV} \\
M &= \frac{1}{\Delta T} k_{cr} \frac{G}{dV}
\end{aligned}$$

Per trovare k_{cr} :

$$\begin{aligned}
\Delta T_1 &= k_{cr} m_1 \\
k_{cr} &= \frac{\Delta T_1}{m_1} \\
&= \frac{\Delta T_1}{\frac{n_1}{G_{1,solv}}} \\
&= \frac{\Delta T_1}{\frac{n_1}{dV_1}} \\
&= \frac{\Delta T_1}{\frac{\frac{G_1}{M_1}}{dV_1}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M &= \frac{1}{\Delta T} \left(\frac{\Delta T_1}{\frac{\frac{G_1}{M_1}}{dV_1}} \right) \frac{G}{dV} \\
&= \frac{\Delta T_1 G V_1 M_1}{\Delta T G_1 V}
\end{aligned}$$

$$C_x H_y N_z$$

$$\begin{aligned}
x &= \frac{M\,(\%)_C\,10^{-2}}{M_C} \\
&= \left(\frac{\Delta T_1 G V_1 M_1}{\Delta T G_1 V}\right)\frac{(\%)_C\,10^{-2}}{M_C} \\
&= 6.03 \\
y &= \frac{M\,(\%)_H\,10^{-2}}{M_H} \\
&= \left(\frac{\Delta T_1 G V_1 M_1}{\Delta T G_1 V}\right)\frac{(\%)_H\,10^{-2}}{M_H} \\
&= 4.01 \\
z &= \frac{M - xM_C - yM_H}{M_N} \\
&= \frac{\left(\frac{\Delta T_1 G V_1 M_1}{\Delta T G_1 V}\right) - xM_C - yM_H}{M_N} \\
&= 2.01
\end{aligned}$$

$$C_6 H_4 N_2$$

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione straordinaria di dicembre – a.a. 1994-1995

Esercizio 1

Scrivere le seguenti reazioni di ossidoriduzione in forma molecolare e bilanciata:

a. il perossido di idrogeno in ambiente alcalino ossida lo ioduro di rame (I). Si formano idrossido di rame (II), iodato di potassio e acqua.

b. il bicromato di potassio, in ambiente acido per acido solforico, ossida il cloruro di mercurio (I), ($Hg_2Cl_{2(s)}$), a solfato di mercurio (II) e cloro molecolare e a sua volta si riduce a sale di cromo (III)

c. il cloro in soluzione basica di idrossido di calcio disproporziona a clorato e a cloruro di calcio

SVOLGIMENTO

(a)

Reazione non bilanciata:

$$H_2O_2 + OH^- + CuI \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + KIO_3 + H_2O$$

NOTA: Sia Cu^+ che I^- in CuI si ossidano

$$\begin{array}{rcccr}
\text{OX:} & CuI + 6OH^- & \rightleftharpoons & Cu^{2+} + IO_3^- + 7e^- + 3H_2O & \times 2 \\
\text{RED:} & H_2O_2 + 2e^- & \rightleftharpoons & 2OH^- & \times 7 \\
\hline
 & 2CuI + 12OH^- + 7H_2O_2 & \rightleftharpoons & 2Cu^{2+} + 2IO_3^- + 6H_2O + 14OH^- & \\
 & 2CuI + 7H_2O_2 & \rightleftharpoons & 2Cu^{2+} + 2IO_3^- + 6H_2O + 2OH^- & \\
 & 2CuI + 7H_2O_2 + 2KOH & \rightleftharpoons & 2Cu(OH)_2 + 2KIO_3 + 6H_2O &
\end{array}$$

(b)

Reazione non bilanciata:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons HgSO_4 + Cl_2 + Cr^{3+}$$

NOTA: Sia Hg_2^{2+} che Cl^- in Hg_2Cl_2 si ossidano

$$\begin{array}{rcccr}
\text{OX:} & Hg_2Cl_2 & \rightleftharpoons & 2Hg^{2+} + Cl_2 + 4e^- & \times 3 \\
\text{RED:} & Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ & \rightleftharpoons & 2Cr^{3+} + 7H_2O & \times 2 \\
\hline
 & 3Hg_2Cl_2 + 2Cr_2O_7^{2-} + 28H^+ & \rightleftharpoons & 6Hg^{2+} + 3Cl_2 + 4Cr^{3+} + 14H_2O & \\
 & 3Hg_2Cl_2 + 2K_2Cr_2O_7 + 14H_2SO_4 & \rightleftharpoons & 6HgSO_4 + 3Cl_2 + 2Cr_2(SO_4)_3 & \\
 & & & +14H_2O + 2K_2SO_4 &
\end{array}$$

(c)

Reazione non bilanciata:

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca(ClO_3)_2 + CaCl_2$$

$$\begin{array}{rccccl}
\text{OX:} & Cl_2 + 12OH^- & \rightleftharpoons & 2ClO_3^- + 10e^- + 6H_2O & \\
\text{RED:} & Cl_2 + 2e^- & \rightleftharpoons & 2Cl^- & \times 5 \\
\hline
 & 6Cl_2 + 12OH^- & \rightleftharpoons & 2ClO_3^- + 6H_2O + 10Cl^- & \\
 & 6Cl_2 + 6Ca(OH)_2 & \rightleftharpoons & Ca(ClO_3)_2 + 6H_2O + 5CaCl_2 &
\end{array}$$

Esercizio 2

Si abbia il seguente equilibrio:

$$\text{aspartato} \rightleftharpoons \text{succinato} + NH_4^+$$

$K_C = 5.1 \times 10^{-3}$ a 298 C.
Data una soluzione 0.5 M di aspartato calcolare:

a. la percentuale di conversione di aspartato in succinato

b. quante mol/l di NH_4^+ devono essere presenti nella soluzione per far si che la conversione sia del 1.00%.

SVOLGIMENTO

Dati:

K_C	5.1×10^{-3}
$C^0_{aspartato}$	0.5 M
$(\%)_1$	1

Altri simboli:

$(\%)_{conv}$	percentuale di conversione

(a)

$$\begin{aligned}
(\%)_{conv} &= 100\frac{[\text{succinato}]}{[\text{aspartato}]_{t=0}} \\
&= 100\frac{[\text{succinato}]}{C^0_{aspartato}} \qquad (1)
\end{aligned}$$

Per trovare [succinato]:

	aspartato	$\overset{K_C}{\rightleftharpoons}$	succinato	$+NH_4^+$
$t = 0$	$[\text{aspartato}]_{t=0}$		0	0
$t = \infty$	$[\text{aspartato}]_{t=0} - [\text{succinato}]$		[succinato]	[succinato]

$$
\begin{aligned}
K_C &= \frac{[\text{succinato}]^2}{[\text{aspartato}]_{t=0} - [\text{succinato}]} \\
&= \frac{[\text{succinato}]^2}{C^0_{aspartato} - [\text{succinato}]} \\
[\text{succinato}]^2 &= K_C\left(C^0_{aspartato} - [\text{succinato}]\right) \\
&= K_C C^0_{aspartato} - K_C[\text{succinato}] \\
0 &= [\text{succinato}]^2 + K_C[\text{succinato}] - K_C C^0_{aspartato} \\
[\text{succinato}] &= \frac{-K_C + \sqrt{K_C^2 + 4K_C C^0_{aspartato}}}{2}
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (1):

$$
\begin{aligned}
(\%)_{conv} &= 100\frac{\frac{-K_C+\sqrt{K_C^2+4K_C C^0_{aspartato}}}{2}}{C^0_{aspartato}} \\
&= 9.6
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{array}{llll}
 & \text{aspartato} \quad \overset{K_C}{\rightleftharpoons} & \text{succinato} & +NH_4^+ \\
t=0 & [\text{aspartato}]_{t=0} & 0 & [NH_4^+]_{t=0} \\
t=\infty & [\text{aspartato}]_{t=0} & [\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2} & [NH_4^+]_{t=0} \\
 & -[\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2} & & +[\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2}
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_C &= \frac{[\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2}\left([NH_4^+]_{t=0} + [\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2}\right)}{[\text{aspartato}]_{t=0} - [\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2}} \\
[NH_4^+]_{t=0} + [\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2} &= K_C\frac{[\text{aspartato}]_{t=0} - [\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2}}{[\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2}} \\
&= K_C\frac{1-(\%)_1\,10^{-2}}{(\%)_1\,10^{-2}} \\
[NH_4^+]_{t=0} &= K_C\frac{1-(\%)_1\,10^{-2}}{(\%)_1\,10^{-2}} - [\text{aspartato}]_{t=0}\,(\%)_1\,10^{-2} \\
&= K_C\frac{1-(\%)_1\,10^{-2}}{(\%)_1\,10^{-2}} - C^0_{aspartato}\,(\%)_1\,10^{-2} \\
&= 0.499\,mol/l
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

In un recipiente di $2.5\,l$ vengono posti $9.51\,g$ di N_2O_4 a $25\,C$.
Avviene la dissociazione del gas secondo:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

Trovare K_P e K_C della reazione quando la pressione totale e' di 1.18 atm.

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$2.5\, l$
$G_{N_2O_4}$	$9.51\, g$
T	$25\, C = 298\, K$
P	$1.18\, atm$

Altri simboli:

$M_{N_2O_4}$	peso molecolare di N_2O_4: $92\, g/mol$
$n^0_{N_2O_4}$	numero di moli iniziale di N_2O_4
$n_{N_2O_4}$	numero di moli di N_2O_4
n_{NO_2}	numero di moli di NO_2
n_T	numero totale di moli
$p_{N_2O_4}$	pressione parziale di N_2O_4 in atm
p_{NO_2}	pressione parziale di NO_2 in atm
$x_{N_2O_4}$	frazione molare di N_2O_4
x_{NO_2}	frazione molare di NO_2
R	costante dei gas: $0.082\, (l\, atm)/(mol\, K)$

$$\begin{array}{llcl}
 & N_2O_4 & \overset{K_P}{\rightleftharpoons} & 2NO_2 \\
t = 0 & n^0_{N_2O_4} & & 0 \\
t = \infty & n^0_{N_2O_4} - \frac{1}{2} n_{NO_2} & & n_{NO_2}
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
K_P &= \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} \\
&= \frac{(x_{NO_2} P)^2}{x_{N_2O_4} P} \\
&= \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{n_T}\right)^2}{\frac{n_{N_2O_4}}{n_T}} P \\
&= \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{\frac{PV}{RT}}\right)^2}{\frac{n_{N_2O_4}}{\frac{PV}{RT}}} P \\
&= \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{\frac{PV}{RT}}\right)^2}{\frac{n^0_{N_2O_4} - \frac{1}{2} n_{NO_2}}{\frac{PV}{RT}}} P \\
&= \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{\frac{PV}{RT}}\right)^2}{\frac{\frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}} - \frac{1}{2} n_{NO_2}}{\frac{PV}{RT}}} P \qquad (1)
\end{aligned}$$

Per trovare n_{NO_2}:

$$\begin{aligned}
n_T = \frac{PV}{RT} &= n^0_{N_2O_4} - \frac{1}{2}n_{NO_2} + n_{NO_2} \\
&= n^0_{N_2O_4} + \frac{1}{2}n_{NO_2} \\
\frac{1}{2}n_{NO_2} &= \frac{PV}{RT} - n^0_{N_2O_4} \\
n_{NO_2} &= 2\left(\frac{PV}{RT} - n^0_{N_2O_4}\right) \\
&= 2\left(\frac{PV}{RT} - \frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}}\right) \qquad (2)
\end{aligned}$$

Sostituendo nella (1):

$$\begin{aligned}
K_P &= \frac{\left(\frac{2\left(\frac{PV}{RT} - \frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}}\right)}{\frac{PV}{RT}}\right)^2}{\frac{\frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}} - \frac{1}{2}\left(2\left(\frac{PV}{RT} - \frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}}\right)\right)}{\frac{PV}{RT}}} P \\
&= 0.1369
\end{aligned}$$

Per trovare K_C:

$$\begin{aligned}
K_C &= \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \\
&= \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{V}\right)^2}{\frac{n_{N_2O_4}}{V}} \\
&= \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{V}\right)^2}{\frac{n^0_{N_2O_4} - \frac{1}{2}n_{NO_2}}{V}} \\
&= \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{V}\right)^2}{\frac{\frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}} - \frac{1}{2}n_{NO_2}}{V}}
\end{aligned}$$

Tenendo presente la (2):

$$\begin{aligned}
K_C &= \frac{\left(\frac{\left(2\left(\frac{PV}{RT} - \frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}}\right)\right)}{V}\right)^2}{\frac{\frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}} - \frac{1}{2}\left(2\left(\frac{PV}{RT} - \frac{G_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}}\right)\right)}{V}} \\
&= 5.6 \times 10^{-3}
\end{aligned}$$

Esercizio 4

1.2 g di $(NH_4)_2SO_4$, impuro per Na_2SO_4,sono stati trattati a caldo con $NaOH$:

$$(NH_4)_2SO_4 + NaOH \rightleftharpoons Na_2SO_4 + NH_3 + H_2O$$

(reazione non bilanciata)
L'ammoniaca che si libera viene raccolta in 40.0 ml di acido solforico 0.5 N:

$$NH_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4$$

(reazione non bilanciata)
L'acido in eccesso viene titolato con 23.5 ml di $NaOH$ 0.1 N. Calcolare la percentuale di impurezza del campione.

SVOLGIMENTO

Dati:

G	1.2 g
$V_{H_2SO_4}$	40 $ml = 0.040\ l$
$C^0_{H_2SO_4}$	0.5 N
V_{NaOH}	23.5 $ml = 0.0235\ l$
C^0_{NaOH}	0.1 N

Altri simboli:

$G_{(NH_4)_2SO_4}$	peso di $(NH_4)_2SO_4$ in g
$G_{Na_2SO_4}$	peso di Na_2SO_4 in g
$n_{(NH_4)_2SO_4}$	numero di moli di $(NH_4)_2SO_4$
$M_{(NH_4)_2SO_4}$	peso molecolare di $(NH_4)_2SO_4$: 132 g/mol
n_{eq,NH_4^+}	numero di equivalenti di NH_4^+
$n_{eq,NaOH}$	numero di equivalenti di $NaOH$
n_{eq,H_2SO_4}	numero di equivalenti di H_2SO_4
$(\%)_{Na_2SO_4}$	percentuale di Na_2SO_4 nel campione

$$\begin{aligned}
(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH &\rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \\
2NH_3 + H_2SO_4 &\rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \\
H_2SO_4 + 2NaOH &\rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2H_2O
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\%)_{Na_2SO_4} &= 100\frac{G_{Na_2SO_4}}{G} \\
&= 100\frac{G - G_{(NH_4)_2SO_4}}{G}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= 100\frac{G - n_{(NH_4)_2SO_4}M_{(NH_4)_2SO_4}}{G}\\
&= 100\frac{G - \frac{n_{NH_4^+}}{2}M_{(NH_4)_2SO_4}}{G}\\
&= 100\frac{G - \frac{n_{NH_3}}{2}M_{(NH_4)_2SO_4}}{G}\\
&= 100\frac{G - \frac{n_{eq,NH_3}}{2}M_{(NH_4)_2SO_4}}{G}\\
&= 100\frac{G - \frac{n_{eq,H_2SO_4}}{2}M_{(NH_4)_2SO_4}}{G}\\
&= 100\frac{G - \frac{\boxed{\text{equivalenti di } H_2SO_4 \text{ totali}} - \boxed{\text{equivalenti di } H_2SO_4 \text{ in eccesso}}}{2}M_{(NH_4)_2SO_4}}{G}\\
&= 100\frac{G - \frac{V_{H_2SO_4}C^0_{H_2SO_4} - V_{NaOH}C^0_{NaOH}}{2}M_{(NH_4)_2SO_4}}{G}\\
&= 2.925
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Una pila a concentrazione e' costituita da:

a. una semicella in cui un elettrodo di Ag e' immerso in una soluzione di $AgNO_3$ 0.1 M

b. una semicella in cui un elettrodo di Ag e' immerso in una soluzione ottenuta mescolando volumi uguali di una soluzione 0.2 M di $AgNO_3$ e di una soluzione 0.7 M di Na_2CrO_4

La forza elettromotrice della cella e' 0.252 V.
Calcolare K_{PS,Ag_2CrO_4}.

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{a,AgNO_3}$	0.1 M
$C^0_{b,AgNO_3}$	0.2 M
$C^0_{Na_2CrO_4}$	0.7 M
fem	0.252 V

Altri simboli:

F	costante di Faraday: 96500 C/mol
R	costante dei gas: 8.3143 $J/(mol\,K)$
V	volume delle soluzioni mescolate nella semicella b in l
C_{b,Ag^+}	concentrazione di equilibrio di Ag^+ nella cella b in mol/l
E_{cat}	potenziale catodico in V
E_{an}	potenziale anodico in V

NOTA: Il fatto che si misuri $fem = 0.252\ V$ assicura che nella semicella b e' avvenuta la precipitazione di Ag_2CrO_4. Infatti, se cosi' non fosse, si avrebbe:

$$C_{b,Ag^+} = \frac{C^0_{b,AgNO_3} V}{V+V} = \frac{1}{2} C^0_{b,AgNO_3} = C^0_{a,AgNO_3}$$

e quindi avrebbe dovuto essere: $fem = 0.0\ V$.

Inoltre, per quanto sopra detto, si ha:

$$C_{b,Ag^+} < C^0_{a,AgNO_3}$$

e quindi la semicella a funziona da catodo.

$$\begin{array}{llll}
 & 2Ag^+ & +CrO_4^{2-} & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad Ag_2CrO_4 \\
t=0 & [Ag^+]_{t=0} & [CrO_4^{2-}]_{t=0} & \\
t=\infty & [Ag^+] & [CrO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right) &
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
K = \frac{1}{K_{PS,Ag_2CrO_4}} &= \frac{1}{[Ag^+]^2 \left([CrO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right)\right)} \\
K_{PS,Ag_2CrO_4} &= [Ag^+]^2 \left([CrO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right)\right) \\
&= C^2_{b,Ag^+} \left([CrO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - C_{b,Ag^+}\right)\right) \\
&= C^2_{b,Ag^+} \left(\frac{C^0_{Na_2CrO_4} V}{V+V} - \frac{1}{2}\left(\frac{C^0_{b,AgNO_3} V}{V+V} - C_{b,Ag^+}\right)\right) \\
&= C^2_{b,Ag^+} \left(\frac{C^0_{Na_2CrO_4}}{2} - \frac{1}{2}\left(\frac{C^0_{b,AgNO_3}}{2} - C_{b,Ag^+}\right)\right) \quad (1)
\end{aligned}$$

Per trovare C_{b,Ag^+}:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$$

$$\begin{aligned}
fem &= E_{cat} - E_{an} \\
&= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F} \ln\left(\frac{C^0_{a,AgNO_3}}{1}\right) - E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F} \ln\left(\frac{C_{b,Ag^+}}{1}\right) \\
&= \frac{RT}{F} \ln C^0_{a,AgNO_3} - \frac{RT}{F} \ln C_{b,Ag^+} \\
\frac{RT}{F} \ln C_{b,Ag^+} &= \frac{RT}{F} \ln C^0_{a,AgNO_3} - fem \\
\ln C_{b,Ag^+} &= \ln C^0_{a,AgNO_3} - \frac{F}{RT} fem
\end{aligned}$$

$$C_{b,Ag^+} = \exp\left(\ln C^0_{a,AgNO_3} - \frac{F}{RT} fem\right)$$

Sostituendo nella (1):

$$\begin{aligned} K_{PS,Ag_2CrO_4} &= \left(\exp\left(\ln C^0_{a,AgNO_3} - \frac{F}{RT} fem\right)\right)^2 \\ &\quad \times \left(\frac{C^0_{Na_2CrO_4}}{2} - \frac{1}{2}\left(\frac{C^0_{b,AgNO_3}}{2} - \left(\exp\left(\ln C^0_{a,AgNO_3} - \frac{F}{RT} fem\right)\right)\right)\right) \\ &= 9.08 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione straordinaria di febbraio – a.a. 1994-1995

Esercizio 1

Per ognuna delle seguenti molecole o ioni disegnare la struttura di Lewis e descrivere la geometria molecolare:

a. ClO_2^-

b. $OXeF_4$

c. ICl_4^-

d. XeF_2

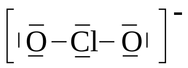
SVOLGIMENTO

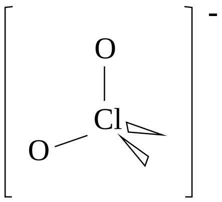
(a)

$$ClO_2^-$$

Elettroni di valenza	
Cl	7
O	2×6
carica	1
totale	20

Struttura di Lewis:



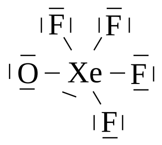
Determinazione della geometria	
coppie strutturali	4
geometria delle coppie strutturali	tetraedrica
modello	
coppie di non legame	2
geometria molecolare	angolata

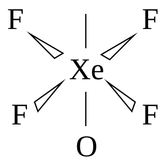
(b)

$$OXeF_4$$

Elettroni di valenza	
O	6
Xe	8
F	4×7
totale	42

Struttura di Lewis:



Determinazione della geometria	
coppie strutturali	6
geometria delle coppie strutturali	ottaedrica
modello	
coppie di non legame	1
geometria molecolare	piramidale

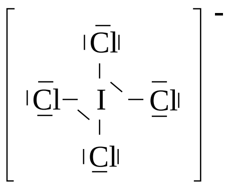
NOTA: Siccome O e' meno elettronegativo di F, il legame $Xe-O$ e' piu' ingombrante di quello $Xe-F$ e quindi viene posto in *trans* alla coppia di non legame

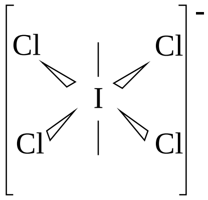
(c)

$$ICl_4^-$$

Elettroni di valenza	
I	7
Cl	4×7
carica	1
totale	36

Struttura di Lewis:



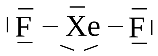
Determinazione della geometria	
coppie strutturali	6
geometria delle coppie strutturali	ottaedrica
modello	
coppie di non legame	2
geometria molecolare	planare quadrata

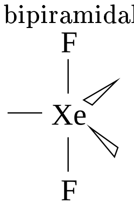
(d)

XeF_2

Elettroni di valenza	
Xe	8
F	2×7
totale	22

Struttura di Lewis:



Determinazione della geometria	
coppie strutturali	5
geometria delle coppie strutturali	bipiramidale trigonale
modello	
coppie di non legame	3
geometria molecolare	lineare

Esercizio 2

In un pallone della capacita' di 10.0 l vengono posti 2.0 l di una miscela di etere ($C_2H_5OC_2H_5$) e di acetone (CH_3COCH_3). La frazione molare dell'etere nella miscela e' uguale a 0.45. Determinare:

a. la tensione di vapore a 20 C della miscela sapendo che a questa temperatura le tensioni di vapore dell'etere e dell'acetone sono rispettivamente 442 e 185 $torr$

b. la composizione percentuale della fase vapore

c. il volume d'aria misurato a c.n. necessario per bruciare la miscela allo stato di vapore (l'aria e' formata da 1/5 di ossigeno e 4/5 di azoto)

SVOLGIMENTO

Dati:

V_1	10.0 l
V_2	2.0 l
x_{etere}	0.45
P^0_{etere}	442 $torr = 442/760\ atm$
$P^0_{acetone}$	185 $torr = 185/760\ atm$
T	20 $C = 293\ K$
y_{O_2}	1/5

Altri simboli:

$x_{acetone}$	frazione molare dell'acetone nella fase liquida
y_{etere}	frazione molare dell'etere nella fase vapore
$y_{acetone}$	frazione molare dell'acetone nella fase vapore
p_{etere}	pressione parziale dell'etere
$p_{acetone}$	pressione parziale dell'acetone
$(\%)_{etere}$	percentuale di etere nella fase vapore
$(\%)_{acetone}$	percentuale di acetone nella fase vapore
T_N	temperatura normale: $273\,K$
P_N	pressione normale: $1\,atm$
V_{aria}	volume di aria richiesto in l
n_{etere}	numero di moli di etere
$n_{acetone}$	numero di moli di acetone
n_{aria}	numero di moli di aria
n_{O_2}	numero di moli di O_2
n_T	numero totale di moli
R	costante dei gas: $0.082\,(l\,atm)/(mol\,K)$

(a)

$$\begin{aligned} P &= p_{etere} + p_{acetone} \\ &= x_{etere}P^0_{etere} + x_{acetone}P^0_{acetone} \\ &= x_{etere}P^0_{etere} + (1 - x_{etere})\,P^0_{acetone} \\ &= 0.396\,atm \end{aligned}$$

(b)

Sfruttando il risultato del punto precedente:

$$\begin{aligned} (\%)_{etere} &= 100y_{etere} \\ &= 100\frac{p_{etere}}{P} \\ &= 100\frac{x_{etere}P^0_{etere}}{P} \\ &= 66.16 \\ (\%)_{acetone} &= 100 - (\%)_{etere} \\ &= 33.84 \end{aligned}$$

(c)

Sfruttando il risultato dei punti precedenti:

$$\begin{aligned} C_2H_5OC_2H_5 + 6O_2 &\rightleftharpoons 4CO_2 + 5H_2O \\ CH_3COCH_3 + 4O_2 &\rightleftharpoons 3CO_2 + 3H_2O \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
V_{aria} &= n_{aria}\frac{RT_N}{P_N} \\
&= \frac{1}{y_{O_2}} n_{O_2}\frac{RT_N}{P_N} \\
&= \frac{1}{y_{O_2}} \left(6n_{etere} + 4n_{acetone}\right)\frac{RT_N}{P_N} \\
&= \frac{1}{y_{O_2}} \left(6\frac{(\%)_{etere}\, n_T}{100} + 4\frac{(\%)_{acetone}\, n_T}{100}\right)\frac{RT_N}{P_N} \\
&= \frac{1}{y_{O_2}} \left(6\frac{(\%)_{etere}}{100} + 4\frac{(\%)_{acetone}}{100}\right) n_T\frac{RT_N}{P_N} \\
&= \frac{1}{y_{O_2}} \left(6\frac{(\%)_{etere}}{100} + 4\frac{(\%)_{acetone}}{100}\right) \frac{P\left(V_1 - V_2\right)}{RT}\frac{RT_N}{P_N} \\
&= 78.48
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Calcolare il pH delle soluzioni sotto elencate ed il pH dopo l'aggiunta ad ognuna di esse di $20.0\, ml$ di HCl $0.1\ M$.

a. $300.0\, ml$ di soluzione $0.01\ M$ di acido benzoico (C_6H_5COOH) contenente $3.6\ g$ di benzoato sodico (C_6H_5COONa)

b. $300.0\, ml$ di soluzione $0.01\ M$ di benzoato sodico

$K_{C_6H_5COOH} = 6.6 \times 10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$300.0\, ml = 0.300\, l$
$C^0_{C_6H_5COOH}$	$0.01\ M$
$G_{C_6H_5COONa}$	$3.6\ g$
$C^0_{C_6H_5COONa}$	$0.01\ M$
V_{HCl}	$20\ ml = 0.020\ l$
C^0_{HCl}	$0.1\ M$
$K_{C_6H_5COOH}$	6.6×10^{-5}

Altri simboli:

$n_{C_6H_5COO^-}$	numero di moli di $C_6H_5COO^-$
$M_{C_6H_5COONa}$	peso molecolare di C_6H_5COONa: $144\ g/mol$
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

(a)

Calcolo del pH iniziale

$$
\begin{array}{llcll}
 & C_6H_5COOH & \overset{K_{C_6H_5COOH}}{\rightleftharpoons} & C_6H_5COO^- & +H^+ \\
t=0 & [C_6H_5COOH]_{t=0} & & [C_6H_5COO^-]_{t=0} & \approx 0 \\
t=\infty & [C_6H_5COOH]_{t=0} - [H^+] & & [C_6H_5COO^-]_{t=0} + [H^+] & [H^+]
\end{array}
$$

$$K_{C_6H_5COOH} = \frac{([C_6H_5COO^-]_{t=0} + [H^+])[H^+]}{([C_6H_5COOH]_{t=0} - [H^+])}$$

NOTA:

$$\left.\begin{array}{l} K_{C_6H_5COOH} \to 0 \\ [C_6H_5COO^-]_{t=0} > 0 \end{array}\right\} \begin{array}{ll} \Rightarrow & [H^+] \approx 0 \\ \Rightarrow & [C_6H_5COO^-]_{t=0} + [H^+] \approx [C_6H_5COO^-]_{t=0} \\ & [C_6H_5COOH]_{t=0} - [H^+] \approx [C_6H_5COOH]_{t=0} \end{array}$$

$$\begin{aligned}
K_{C_6H_5COOH} &\approx \frac{[C_6H_5COO^-]_{t=0}[H^+]}{[C_6H_5COOH]_{t=0}} \\
[H^+] &\approx K_{C_6H_5COOH}\frac{[C_6H_5COOH]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0}} \\
&= K_{C_6H_5COOH}\frac{C^0_{C_6H_5COOH}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0}} \\
&= K_{C_6H_5COOH}\frac{C^0_{C_6H_5COOH}}{\frac{n_{C_6H_5COO^-}}{V}} \\
&= K_{C_6H_5COOH}\frac{C^0_{C_6H_5COOH}}{\frac{\frac{G_{C_6H_5COONa}}{M_{C_6H_5COONa}}}{V}} \\
10^{-pH} &= K_{C_6H_5COOH}\frac{C^0_{C_6H_5COOH}}{\frac{\frac{G_{C_6H_5COONa}}{M_{C_6H_5COONa}}}{V}} \\
-pH &= \log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{C^0_{C_6H_5COOH}}{\frac{\frac{G_{C_6H_5COONa}}{M_{C_6H_5COONa}}}{V}}\right) \\
pH &= -\log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{C^0_{C_6H_5COOH}}{\frac{\frac{G_{C_6H_5COONa}}{M_{C_6H_5COONa}}}{V}}\right) \\
&= 5.10
\end{aligned}$$

Calcolo del pH dopo aggiunta di HCl

$$\begin{array}{llll}
 & C_6H_5COO^- & +H^+ \quad \overset{K}{\rightleftharpoons} & C_6H_5COOH \\
t=0 & [C_6H_5COO^-]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & [C_6H_5COOH]_{t=0} \\
t=\infty & [C_6H_5COO^-]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & [C_6H_5COOH]_{t=0} + ([H^+]_{t=0} - [H^+])
\end{array}$$

$$K = \frac{[C_6H_5COOH]_{t=0} + ([H^+]_{t=0} - [H^+])}{([C_6H_5COO^-]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{K_{C_6H_5COOH}} \to \infty \\ K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\ &\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \leq [C_6H_5COO^-]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [C_6H_5COO^-]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} > [C_6H_5COO^-]_{t=0} \end{cases} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{[H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}}{\frac{n_{C_6H_5COO^-}}{V+V_{HCl}}} \\ &= \frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{\frac{G_{C_6H_5COONa}}{M_{C_6H_5COONa}}} < 1 \\ &\Rightarrow [H^+] \approx 0 \\ &\Rightarrow [C_6H_5COOH]_{t=0} + \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [C_6H_5COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0} \\ & [C_6H_5COO^-]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K = \frac{1}{K_{C_6H_5COOH}} &\approx \frac{[C_6H_5COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{\left([C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)[H^+]} \\ [H^+] &\approx K_{C_6H_5COOH}\frac{[C_6H_5COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}} \\ 10^{-pH} &\approx K_{C_6H_5COOH}\frac{[C_6H_5COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}} \\ -pH &\approx \log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{[C_6H_5COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}}\right) \\ pH &\approx -\log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{[C_6H_5COOH]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}}\right) \\ &= -\log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{\frac{C^0_{C_6H_5COOH}V}{V+V_{HCl}} + \frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}}{\frac{n_{C_6H_5COO^-}}{V+V_{HCl}} - \frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}}\right) \\ &= -\log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{C^0_{C_6H_5COOH}V + C^0_{HCl}V_{HCl}}{n_{C_6H_5COO^-} - C^0_{HCl}V_{HCl}}\right) \\ &= -\log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{C^0_{C_6H_5COOH}V + C^0_{HCl}V_{HCl}}{\frac{G_{C_6H_5COONa}}{M_{C_6H_5COONa}} - C^0_{HCl}V_{HCl}}\right) \\ &= 4.84 \end{aligned}$$

(b)

Calcolo del pH iniziale

$$\begin{array}{llcll} & C_6H_5COO^- & +H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} & C_6H_5COOH & +OH^- \\ t=0 & [C_6H_5COO^-]_{t=0} & & 0 & \approx 0 \\ t=\infty & \approx ([C_6H_5COO^-]_{t=0} - [OH^-]) & & \approx [OH^-] & [OH^-] \end{array}$$

$$K = \frac{[OH^-]^2}{([C_6H_5COO^-]_{t=0} - [OH^-])}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[C_6H_5COOH][OH^-]}{[C_6H_5COO^-]} \\ &= \frac{[C_6H_5COOH][OH^-]}{[C_6H_5COO^-]}\frac{[H^+]}{[H^+]} \\ &= \frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}} \to 0 \\ &\Rightarrow [OH^-] \approx 0 \\ & \quad [C_6H_5COO^-]_{t=0} - [OH^-] \approx [C_6H_5COO^-]_{t=0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K = \frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}} &\approx \frac{[OH^-]^2}{[C_6H_5COO^-]_{t=0}} \\ [OH^-]^2 &\approx \frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}}[C_6H_5COO^-]_{t=0} \\ [OH^-] &\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}}[C_6H_5COO^-]_{t=0}} \\ &= \sqrt{\frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}}C^0_{C_6H_5COO^-}} \\ \frac{K_w}{[H^+]} &\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}}C^0_{C_6H_5COO^-}} \\ \frac{[H^+]}{K_w} &\approx \frac{1}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}}C^0_{C_6H_5COO^-}}} \\ [H^+] &\approx \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}}C^0_{C_6H_5COO^-}}} \\ 10^{-pH} &\approx \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}}C^0_{C_6H_5COO^-}}} \\ -pH &\approx \log\left(\frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}}C^0_{C_6H_5COO^-}}}\right) \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{C_6H_5COOH}}C^0_{C_6H_5COO^-}}}\right)\\
&= 8.09
\end{aligned}
$$

Calcolo del pH dopo aggiunta di HCl

$$
\begin{array}{llllll}
 & C_6H_5COO^- & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} & C_6H_5COOH \\
t=0 & [C_6H_5COO^-]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & & 0 \\
t=\infty & [C_6H_5COO^-]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & & [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}
$$

$$
K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([C_6H_5COO^-]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{1}{K_{C_6H_5COOH}} \to \infty\\
K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa}\\
&\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \leq [C_6H_5COO^-]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [C_6H_5COO^-]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} > [C_6H_5COO^-]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}}{\frac{C^0_{C_6H_5COO^-}V}{V+V_{HCl}}}\\
&= \frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{C^0_{C_6H_5COO^-}V} < 1\\
&\Rightarrow [H^+] \approx 0\\
&\Rightarrow [C_6H_5COO^-]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\\
&\quad\; [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{1}{K_{C_6H_5COOH}} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0})\,[H^+]}\\
[H^+] &\approx K_{C_6H_5COOH}\frac{[H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}}\\
10^{-pH} &\approx K_{C_6H_5COOH}\frac{[H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}}\\
-pH &\approx \log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{[H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}}\right)\\
pH &\approx -\log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{[H^+]_{t=0}}{[C_6H_5COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= -\log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}}{\frac{C^0_{C_6H_5COO^-}V}{V+V_{HCl}}-\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}}\right)\\
&= -\log\left(K_{C_6H_5COOH}\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{C^0_{C_6H_5COO^-}V-C^0_{HCl}V_{HCl}}\right)\\
&= 3.88
\end{aligned}
$$

Esercizio 4

La quantita' di azoto proteico in 2.0 ml di una soluzione contenente 1.25 (p/v) di sostanza organica viene determinato trasformando tutto l'azoto in $(NH_4)_2SO_4$. Il solfato di ammonio cosi' ottenuto viene decomposto trattandolo con base concentrata e l'ammoniaca formata viene distillata e raccolta, neutralizzandola, in un eccesso noto di acido (5.00 ml di H_2SO_4 0.1 N). L'eccesso di acido viene titolato con 6.0 ml di $NaOH$ 0.052 N. Calcolare il contenuto di azoto proteico nella sostanza organica.

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$2.0\ ml = 0.002\ l$
$\%$	$1.25\ g/ml$
$V_{H_2SO_4}$	$5\ ml = 0.005\ l$
$C^0_{H_2SO_4}$	$0.1\ N$
V_{NaOH}	$6\ ml = 0.006\ l$
C^0_{NaOH}	$0.052\ N$

Altri simboli:

$(\%)_N$	percentuale di N nel campione
G_N	peso di N in g
M_N	peso molecolare di N: 14 g/mol
G_T	peso totale in g
n_N	numero di moli di N
n_{NH_3}	numero di moli di NH_3
n_{eq,NH_3}	numero di equivalenti di NH_3
$n_{eq,NaOH}$	numero di equivalenti di $NaOH$

$$
\begin{aligned}
(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH &\rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O\\
2NH_3 + H_2SO_4 &\rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O\\
H_2SO_4 + 2NaOH &\rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2H_2O
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(\%)_N &= 100\frac{G_N}{G_T} \\
&= 100\frac{n_N M_N}{G_T} \\
&= 100\frac{n_N M_N}{V\%10^{-2}} \\
&= 100\frac{n_{NH_3} M_N}{V\%10^{-2}} \\
&= 100\frac{n_{eq,NH_3} M_N}{V\%10^{-2}} \\
&= 100\frac{\left(\boxed{\text{numero totale di equivalenti di } H_2SO_4} - \boxed{\text{numero di equivalenti di } H_2SO_4 \text{ in eccesso}}\right) M_N}{V\%10^{-2}} \\
&= 100\frac{\left(\boxed{\text{numero totale di equivalenti di } H_2SO_4} - n_{eq,NaOH}\right) M_N}{V\%10^{-2}} \\
&= 100\frac{\left(C^0_{H_2SO_4} V_{H_2SO_4} - C^0_{NaOH} V_{NaOH}\right) M_N}{V\%10^{-2}} \\
&= 10.53
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Calcolare i coefficienti delle seguenti reazioni di ossidoriduzione e completarle:

a. $NaBiO_3 + FeS + NaOH \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + NaBiO_2 + Na_2SO_4$

b. $MnI_2 + NaBiO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaMnO_4 + NaIO_3 + Bi_2(SO_4)_3$

c. $NaClO_4 + NH_4Cl \rightleftharpoons NaCl + N_2 + HCl$

SVOLGIMENTO

(a)

NOTA: Sia Fe che S in FeS si ossidano

$$
\begin{array}{lccll}
\text{OX:} & FeS + 8NaOH & \rightleftharpoons & Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 9e^- + 4H_2O & \times 2 \\
\text{RED:} & BiO_3^- + 2e^- & \rightleftharpoons & BiO_2^- + 2OH^- & \times 9 \\
\hline
 & 2FeS + 16OH^- + 9BiO_3^- + 9H_2O & \rightleftharpoons & 2Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 8H_2O + 9BiO_2^- + 18OH^- & \\
 & 2FeS + 9BiO_3^- + H_2O & \rightleftharpoons & 2Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 9BiO_2^- + 2OH^- & \\
 & 2FeS + 9NaBiO_3 + H_2O + 4NaOH & \rightleftharpoons & 2Fe(OH)_3 + 2Na_2SO_4 + 9NaBiO_2 &
\end{array}
$$

(b)

NOTA: Sia Mn che I in MnI_2 si ossidano

$$\begin{array}{rccccr}
\text{OX:} & MnI_2 + 10H_2O & \rightleftharpoons & MnO_4^- + 2IO_3^- + 17e^- + 20H^+ & \times 2 \\
\text{RED:} & BiO_3^- + 2e^- + 6H^+ & \rightleftharpoons & Bi^{3+} + 3H_2O & \times 17 \\
\hline
& 2MnI_2 + 20H_2O + 17BiO_3^- + 102H^+ & \rightleftharpoons & 2MnO_4^- + 4IO_3^- + 40H^+ + 17Bi^{3+} + 51H_2O & \\
& 2MnI_2 + 17BiO_3^- + 62H^+ & \rightleftharpoons & 2MnO_4^- + 4IO_3^- + 17Bi^{3+} + 31H_2O & \\
& 2MnI_2 + 17NaBiO_3 + 31H_2SO_4 & \rightleftharpoons & 2NaMnO_4 + 4NaIO_3 + \frac{17}{2}Bi_2(SO_4)_3 & \\
& & & +31H_2O + \frac{11}{2}Na_2SO_4 &
\end{array}$$

(c)

$$\begin{array}{rccccr}
\text{OX:} & 2NH_4^+ & \rightleftharpoons & N_2 + 6e^- + 8H^+ & \times 4 \\
\text{RED:} & ClO_4^- + 8e^- + 8H^+ & \rightleftharpoons & Cl^- + 4H_2O & \times 3 \\
\hline
& 8NH_4^+ + 3ClO_4^- + 24H^+ & \rightleftharpoons & 4N_2 + 32H^+ + 3Cl^- + 12H_2O & \\
& 8NH_4^+ + 3ClO_4^- & \rightleftharpoons & 4N_2 + 8H^+ + 3Cl^- + 12H_2O & \\
& 8NH_4Cl + 3NaClO_4 & \rightleftharpoons & 4N_2 + 8HCl + 3NaCl + 12H_2O &
\end{array}$$

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione straordinaria di maggio – a.a. 1994-1995

Esercizio 1

Per combustione in ossigeno 4.0 g di un composto organico contenente C, H e O si ottengono 9.768 l di CO_2 (misurati a 25 C e 380 $torr$) e 4.842 g di H_2O. Sciogliendo 1.439 g dello stesso composto in 35.0 g di canfora (punto di fusione 178.4 C, costante crioscopica 40 Ckg/mol) il punto di fusione della miscela si abbassa a 164.7 C. Calcolare la formula molecolare del composto.

SVOLGIMENTO

Dati:

G_1	$4.0\ g$
V_{CO_2}	$9.768\ l$
T_1	$25\ C = 298\ K$
P	$380\ torr = 380/760\ atm$
G_{H_2O}	$4.842\ g$
G_2	$1.439\ g$
$G_{canfora}$	$35.0\ g$
T_0	$178.4\ C$
k_{cr}	$40\ Ckg/mol$
T_2	$164.7\ C$

Altri simboli:

m	molalita' del composto organico
n	numero di moli del composto organico
n_{CO_2}	numero di moli di CO_2
n_{H_2O}	numero di moli di H_2O
M	peso molecolare del composto organico in g/mol
M_{H_2O}	peso molecolare di H_2O: 18 g/mol
M_C	peso atomico di C: 12 g/mol
M_O	peso atomico di O: 16 g/mol
M_H	peso atomico di H: 1.0 g/mol
i	numero di unita' formula minima per formula molecolare
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

$$nC_xH_yO_z + O_2 \rightarrow nxCO_2 + \frac{ny}{2}H_2O$$

$$\begin{aligned} nx &= n_{CO_2} \\ &= \frac{PV_{CO_2}}{RT_1} \\ ny &= 2n_{H_2O} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= 2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}} \\
nz &= \frac{\boxed{\text{grammi di composto}} - \left(\boxed{\text{grammi di carbonio}} + \boxed{\text{grammi di idrogeno}}\right)}{M_O} \\
&= \frac{G_1 - (nxM_C + nyM_H)}{M_O} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV_{CO_2}}{RT_1}M_C + 2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}M_H\right)}{M_O}
\end{aligned}
$$

Da quanto sopra si ricava:

$$
\begin{cases}
\frac{y}{x} = \frac{2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}}{\frac{PV_{CO_2}}{RT_1}} = 2.69 \\
\\
\frac{z}{x} = \frac{\frac{G_1 - \left(\frac{PV_{CO_2}}{RT_1}M_C + 2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}M_H\right)}{M_O}}{\frac{PV_{CO_2}}{RT_1}} = 0.33
\end{cases}
$$

$$CH_{2.69}O_{0.33} \equiv C_3H_8O$$

Per trovare la formula molecolare:

$$
\begin{aligned}
M &= i\,(3M_C + 8M_H + M_O) \\
i &= \frac{M}{(3M_C + 8M_H + M_O)} \qquad (1)
\end{aligned}
$$

Per trovare M:

$$
\begin{aligned}
T_0 - T_2 &= k_{cr}m \\
&= k_{cr}\frac{n}{G_{canfora} \times 10^{-3}} \\
&= k_{cr}\frac{\frac{G_2}{M}}{G_{canfora} \times 10^{-3}} \\
&= k_{cr}\frac{G_2}{MG_{canfora} \times 10^{-3}} \\
M &= \frac{1}{T_0 - T_2}k_{cr}\frac{G_2}{G_{canfora} \times 10^{-3}}
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (1):

$$
\begin{aligned}
i &= \frac{\frac{1}{T_0 - T_2}k_{cr}\frac{G_2}{G_{canfora}\times 10^{-3}}}{(3M_C + 8M_H + M_O)} \\
&= 2
\end{aligned}
$$

$$2 \times (C_3H_8O) \equiv C_6H_{16}O_2$$

Esercizio 2

Un grammo di acido ossalico viene introdotto in un recipiente vuoto da 1.0 l e riscaldato a 1000 C. L'acido si decompone secondo l'equazione:

$$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + CO + 3H_2O$$

e si instaura un equilibrio tra i prodotti gassosi formatisi:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

la cui costante di equilibrio K_C a 1000 C e' uguale a 1.087.
Calcolare quanti grammi di acqua si sono formati.

SVOLGIMENTO

Dati:

G	1.0 g
V	1.0 l
T	1000 $C = 1273\ K$
K_C	1.087

Altri simboli:

M	peso molecolare di $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$: 126 g/mol
n^0_{CO}	numero di moli iniziale di CO
$n^0_{H_2O}$	numero di moli iniziale di H_2O
$n^0_{CO_2}$	numero di moli iniziale di CO_2
$n^0_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$	numero di moli iniziale di $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
n_{H_2O}	numero di moli di H_2O
G_{H_2O}	peso di H_2O in g

$$\begin{array}{llllll}
 & CO & +H_2O & \overset{K_C}{\rightleftharpoons} & CO_2 & +H_2 \\
t=0 & n^0_{CO} & n^0_{H_2O} & & n^0_{CO_2} & 0 \\
t=\infty & n^0_{CO} - \left(n^0_{H_2O} - n_{H_2O}\right) & n_{H_2O} & & n^0_{CO_2} + \left(n^0_{H_2O} - n_{H_2O}\right) & n^0_{H_2O} - n_{H_2O}
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
K_C &= \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \\
&= \frac{\frac{n^0_{CO_2} + \left(n^0_{H_2O} - n_{H_2O}\right)}{V} \frac{n^0_{H_2O} - n_{H_2O}}{V}}{\frac{n^0_{CO} - \left(n^0_{H_2O} - n_{H_2O}\right)}{V} \frac{n_{H_2O}}{V}} \\
&= \frac{\left(n^0_{CO_2} + \left(n^0_{H_2O} - n_{H_2O}\right)\right)\left(n^0_{H_2O} - n_{H_2O}\right)}{\left(n^0_{CO} - \left(n^0_{H_2O} - n_{H_2O}\right)\right) n_{H_2O}} \\
&= \frac{\left(n^0_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} + \left(3n^0_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} - n_{H_2O}\right)\right)\left(3n^0_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} - n_{H_2O}\right)}{\left(n^0_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} - \left(3n^0_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} - n_{H_2O}\right)\right) n_{H_2O}}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}\left(3n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O} - n_{H_2O}\right) + \left(3n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O} - n_{H_2O}\right)^2}{n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O} - \left(3n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O} - n_{H_2O}\right)n_{H_2O}} \\
&= \frac{3\left(n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}\right)^2 - n_{H_2O}n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O} + 9\left(n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}\right)^2 + n^2_{H_2O} - 6n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O}}{n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O} - 3n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O} + n^2_{H_2O}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&K_C\left(n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O} - 3n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O} + n^2_{H_2O}\right) = \\
&\qquad 3\left(n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}\right)^2 - n_{H_2O}n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O} + 9\left(n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}\right)^2 + n^2_{H_2O} - 6n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O} \\
&K_Cn^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O} - 3K_Cn^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O} + K_Cn^2_{H_2O} = \\
&\qquad 3\left(n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}\right)^2 - n_{H_2O}n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O} + 9\left(n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}\right)^2 + n^2_{H_2O} - 6n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}n_{H_2O}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
0 &= n^2_{H_2O}\left(K_C - 1\right) + n_{H_2O}\left(7n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O} - 2K_Cn^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}\right) - 12\left(n^0_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}\right)^2 \\
0 &= n^2_{H_2O}\left(K_C - 1\right) + n_{H_2O}\left(7\left(\frac{G}{M}\right) - 2K_C\left(\frac{G}{M}\right)\right) - 12\left(\frac{G}{M}\right)^2 \\
0 &= \left(\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}\right)^2\left(K_C - 1\right) + \left(\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}\right)\left(7\left(\frac{G}{M}\right) - 2K_C\left(\frac{G}{M}\right)\right) - 12\left(\frac{G}{M}\right)^2 \\
0 &= G^2_{H_2O}\left(\frac{\left(K_C - 1\right)}{M^2_{H_2O}}\right) + G_{H_2O}\left(\frac{\left(7\left(\frac{G}{M}\right) - 2K_C\left(\frac{G}{M}\right)\right)}{M_{H_2O}}\right) - 12\left(\frac{G}{M}\right)^2 \\
G_{H_2O} &= \frac{-\left(\frac{\left(7\left(\frac{G}{M}\right) - 2K_C\left(\frac{G}{M}\right)\right)}{M_{H_2O}}\right) + \sqrt{\left(\frac{\left(7\left(\frac{G}{M}\right) - 2K_C\left(\frac{G}{M}\right)\right)}{M_{H_2O}}\right)^2 + 48\left(\frac{\left(K_C - 1\right)}{M^2_{H_2O}}\right)\left(\frac{G}{M}\right)^2}}{2\left(\frac{\left(K_C - 1\right)}{M^2_{H_2O}}\right)} \\
&= 0.3406\ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Bilanciare e completare in forma molecolare le seguenti reazioni di ossidoriduzione.

a. fosfina (PH_3) + permanganato di potassio + acido solforico = idrogenodifosfato di potassio ($K_3HP_2O_7$) + solfato di manganese + solfato di potassio + acqua

b. cloruro di manganese (III) + idrossido di sodio + fluoro = manganato di sodio (Na_2MnO_4) + perclorato di sodio + fluoruro di sodio

SVOLGIMENTO

(a)

Reazione non bilanciata:

$$PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons K_3HP_2O_7 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$
\begin{array}{rccccr}
\text{OX:} & 2PH_3 + 7H_2O & \rightleftharpoons & HP_2O_7^{3-} + 16e^- + 19H^+ & \times 5 \\
\text{RED:} & MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ & \rightleftharpoons & Mn^{2+} + 4H_2O & \times 16 \\
\hline
 & 10PH_3 + 35H_2O + 16MnO_4^- + 128H^+ & \rightleftharpoons & 5HP_2O_7^{3-} + 95H^+ + 16Mn^{2+} + 64H_2O & \\
 & 10PH_3 + 16MnO_4^- + 33H^+ & \rightleftharpoons & 5HP_2O_7^{3-} + 16Mn^{2+} + 29H_2O & \\
 & 10PH_3 + 16KMnO_4 + \frac{33}{2}H_2SO_4 & \rightleftharpoons & 5K_3HP_2O_7 + 16MnSO_4 + 29H_2O + \frac{1}{2}K_2SO_4 &
\end{array}
$$

(b)

Reazione non bilanciata:

$$MnCl_3 + NaOH + F_2 \rightleftharpoons Na_2MnO_4 + NaClO_4 + NaF$$

NOTA: Sia Mn che Cl in $MnCl_3$ si ossidano

$$\begin{array}{lcccr}
\text{OX:} & MnCl_3 + 32OH^- & \rightleftharpoons & MnO_4^{2-} + 3ClO_4^- + 27e^- + 16H_2O & \times 2 \\
\text{RED:} & F_2 + 2e^- & \rightleftharpoons & 2F^- & \times 27 \\
\hline
 & 2MnCl_3 + 64OH^- + 27F_2 & \rightleftharpoons & 2MnO_4^{2-} + 6ClO_4^- + 32H_2O + 54F^- & \\
 & 2MnCl_3 + 64NaOH + 27F_2 & \rightleftharpoons & 2Na_2MnO_4 + 6NaClO_4 + 32H_2O + 54NaF &
\end{array}$$

Esercizio 4

Calcolare la forza elettromotrice a 25 C della seguente pila:

$$(+)\ \ Ag/Ag^+\ \ 0.1\ M//Pb^{2+}\ \ 0.1\ M/Pb\ \ (-)$$

prima e dopo l'aggiunta in ambedue i semielementi di 0.1 mol/l di Na_2SO_4.

$E^0_{Ag^+/Ag}$	0.810 V	$E^0_{Pb^{2+}/Pb}$	-0.130 V
K_{PS,Ag_2SO_4}	7.0×10^{-5}	$K_{PS,PbSO_4}$	1.1×10^{-8}

SVOLGIMENTO

Dati:

T	$25\ C = 298\ K$
$C^0_{Ag^+}$	0.1 M
$C^0_{Pb^{2+}}$	0.1 M
$C^0_{Na_2SO_4}$	0.1 M
$E^0_{Ag^+/Ag}$	0.810 V
$E^0_{Pb^{2+}/Pb}$	-0.130 V
K_{PS,Ag_2SO_4}	7.0×10^{-5}
$K_{PS,PbSO_4}$	1.1×10^{-8}

Altri simboli:

F	costante di Faraday: 96500 C/mol
R	costante dei gas: 8.3143 $J/(mol\,K)$
E_{cat}	potenziale catodico in V
E_{an}	potenziale anodico in V

Calcolo della forza elettromotrice prima dell'aggiunta di Na_2SO_4

$$\begin{array}{rcl}
Pb^{2+} + 2e^- & \rightleftharpoons & Pb \\
Ag^+ + e^- & \rightleftharpoons & Ag
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
fem &= E_{cat} - E_{an} \\
&= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F}\ln\left(\frac{[Ag^+]}{1}\right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Pb^{2+}]}{1}\right)\right) \\
&= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F}\ln\left(\frac{C^0_{Ag^+}}{1}\right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{C^0_{Pb^{2+}}}{1}\right)\right) \\
&= 0.910\ V
\end{aligned}$$

Calcolo della forza elettromotrice dopo l'aggiunta di Na_2SO_4

$$\begin{aligned}
fem = \\
& |E_{cat} - E_{an}| \\
= \quad & \left|E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F}\ln\left(\frac{[Ag^+]}{1}\right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Pb^{2+}]}{1}\right)\right)\right| \quad (1)
\end{aligned}$$

Per trovare $[Ag^+]$:

$$\begin{array}{llll}
 & 2Ag^+ & +SO_4^{2-} & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad Ag_2SO_4 \\
t=0 & [Ag^+]_{t=0} & [SO_4^{2-}]_{t=0} & \\
t=\infty & [Ag^+] & [SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right) &
\end{array}$$

$$K = \frac{1}{[Ag^+]^2\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right)\right)}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{1}{K_{PS,Ag_2SO_4}} \to \infty \\
K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow [Ag^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [Ag^+]_{t=0} \leq 2[SO_4^{2-}]_{t=0} \\ [Ag^+]_{t=0} - \frac{1}{2}[SO_4^{2-}]_{t=0} & \text{se } [Ag^+]_{t=0} \geq 2[SO_4^{2-}]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{[Ag^+]_{t=0}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}} &= \frac{C^0_{Ag^+}}{C^0_{Na_2SO_4}} < 2 \\
&\Rightarrow [Ag^+] \approx 0 \\
& \quad [SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right) \approx [SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}[Ag^+]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K = \frac{1}{K_{PS,Ag_2SO_4}} &\approx \frac{1}{[Ag^+]^2\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}[Ag^+]_{t=0}\right)} \\
[Ag^+]^2 &\approx \frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}[Ag^+]_{t=0}\right)}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
[Ag^+] &\approx \sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}[Ag^+]_{t=0}\right)}} \\
[Ag^+] &\approx \sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\left(C^0_{Na_2SO_4} - \frac{1}{2}C^0_{Ag^+}\right)}}
\end{aligned}
$$

Per trovare $[Pb^{2+}]$:

$$
\begin{array}{llll}
 & Pb^{2+} & +SO_4^{2-} & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad PbSO_4 \\
t=0 & [Pb^{2+}]_{t=0} & [SO_4^{2-}]_{t=0} & \\
t=\infty & [Pb^{2+}] & [SO_4^{2-}]_{t=0} - \left([Pb^{2+}]_{t=0} - [Pb^{2+}]\right) &
\end{array}
$$

$$
K = \frac{1}{[Pb^{2+}]\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - ([Pb^{2+}]_{t=0} - [Pb^{2+}])\right)}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{1}{K_{PS,PbSO_4}} \to \infty \\
K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow [Pb^{2+}] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [Pb^{2+}]_{t=0} \leq [SO_4^{2-}]_{t=0} \\ [Pb^{2+}]_{t=0} - [SO_4^{2-}]_{t=0} & \text{se } [Pb^{2+}]_{t=0} > [SO_4^{2-}]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[Pb^{2+}]_{t=0}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}} &= \frac{C^0_{Pb^{2+}}}{C^0_{Na_2SO_4}} = 1 \\
&\Rightarrow [Pb^{2+}] \approx 0 \\
&\quad\; [SO_4^{2-}]_{t=0} - \left([Pb^{2+}]_{t=0} - [Pb^{2+}]\right) = [Pb^{2+}]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{1}{K_{PS,PbSO_4}} &\approx \frac{1}{[Pb^{2+}]^2} \\
[Pb^{2+}]^2 &\approx K_{PS,PbSO_4} \\
[Pb^{2+}] &\approx \sqrt{K_{PS,PbSO_4}}
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (1):

$$
\begin{aligned}
fem &= \left| E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F}\ln\left(\frac{\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\left(C^0_{Na_2SO_4} - \frac{1}{2}C^0_{Ag^+}\right)}}}{1}\right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\sqrt{K_{PS,PbSO_4}}}{1}\right)\right)\right| \\
&= 0.9733\, V
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Si disciolgono 3.485 l di ammoniaca gassosa, misurati a 400 $torr$ e 25 C, in un volume di 150 ml di acqua. Calcolare il pH della soluzione dopo aggiunta di:

a. 75 ml di HCl 0.5 M

b. 75 ml di H_2SO_4 0.5 M

c. 75 ml di KOH 0.5 M

$K_{NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{gas}	3.485 l
P	400 $torr = 400/760\ atm$
T	25 $C = 298\ K$
V_0	150 $ml = 0.150\ l$
V_1	75 $ml = 75 \times 10^{-3}\ l$
C^0_{HCl}	0.5 M
$C^0_{H_2SO_4}$	0.5 M
C^0_{KOH}	0.5 M
K_{NH_3}	1.8×10^{-5}

Altri simboli:

n_{NH_3}	numero di moli di NH_3
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

(a)

$$\begin{array}{llll} & NH_3 & +H^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ \\ t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & 0 \\ t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & [H^+]_{t=0} - [H^+] \end{array}$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\ &= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\ &= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
K \to \infty \quad &\Rightarrow \quad \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow \quad [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \leq [NH_3]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} \geq [NH_3]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}}{\frac{n_{NH_3}}{V_0+V_1}} \\
&= \frac{C^0_{HCl}V_1}{n_{NH_3}} \\
&= \frac{C^0_{HCl}V_1}{\frac{PV_{gas}}{RT}} < 1 \\
&\Rightarrow \quad [H^+] \approx 0 \\
&\quad\; [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
&\quad\; [NH_3]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)[H^+]} \\
[H^+] &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)} \\
&= \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}}{\left(\frac{\frac{PV_{gas}}{RT}}{V_0+V_1} - \frac{C^0_{HCl}V_1}{V_0+V_1}\right)} \\
&= \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{C^0_{HCl}V_1}{\left(\frac{PV_{gas}}{RT} - C^0_{HCl}\right)} \\
10^{-pH} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{C^0_{HCl}V_1}{\left(\frac{PV_{gas}}{RT} - C^0_{HCl}\right)} \\
-pH &\approx \log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{C^0_{HCl}V_1}{\left(\frac{PV_{gas}}{RT} - C^0_{HCl}\right)}\right) \\
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{C^0_{HCl}V_1}{\left(\frac{PV_{gas}}{RT} - C^0_{HCl}\right)}\right) \\
&= 9.26
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{array}{lllcl}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & & 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & & [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}
$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{\left([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+])\right)[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K \to \infty \quad &\Rightarrow \quad \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow \quad [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \le [NH_3]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} \ge [NH_3]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &= \frac{\frac{2C^0_{H_2SO_4}V_1}{V_0+V_1}}{\frac{n_{NH_3}}{V_0+V_1}} \\
&= \frac{2C^0_{H_2SO_4}V_1}{n_{NH_3}} \\
&= \frac{2C^0_{H_2SO_4}V_1}{\frac{PV_{gas}}{RT}} = 1 \\
&\Rightarrow [H^+] \approx 0 \\
& \quad [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
& \quad [NH_3]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) = [H^+]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{[H^+]^2} \\
[H^+]^2 &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}}[H^+]_{t=0} \\
&= \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{2C^0_{H_2SO_4}V_1}{V_0+V_1} \\
[H^+] &\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{2C^0_{H_2SO_4}V_1}{V_0+V_1}} \\
10^{-pH} &\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{2C^0_{H_2SO_4}V_1}{V_0+V_1}} \\
-pH &\approx \log\left(\sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{2C^0_{H_2SO_4}V_1}{V_0+V_1}}\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
pH &\approx -\log\left(\sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{2C^0_{H_2SO_4}V_1}{V_0+V_1}}\right) \\
&= 4.87
\end{aligned}
$$

(c)

$$
\begin{array}{llllll}
 & NH_3 & +H_2O & \overset{K_{NH_3}}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ & +OH^- \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & & & 0 & [OH^-]_{t=0} \\
t=\infty & ([NH_3]_{t=0} - ([OH^-] - [OH^-]_{t=0})) & & & ([OH^-] - [OH^-]_{t=0}) & [OH^-]
\end{array}
$$

$$
K_{NH_3} = \frac{([OH^-] - [OH^-]_{t=0})\,[OH^-]}{([NH_3]_{t=0} - ([OH^-] - [OH^-]_{t=0}))}
$$

NOTA:

$$
\left.\begin{array}{l} K_{NH_3} \to 0 \\ [OH^-]_{t=0} > 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \quad
\begin{aligned}
[OH^-] - [OH^-]_{t=0} &\approx 0 \\
[OH^-] &\approx [OH^-]_{t=0} \\
&= \tfrac{C^0_{KOH}V_1}{V_0+V_1} \\
\tfrac{K_w}{[H^+]} &\approx \tfrac{C^0_{KOH}V_1}{V_0+V_1} \\
\tfrac{[H^+]}{K_w} &\approx \tfrac{V_0+V_1}{C^0_{KOH}V_1} \\
[H^+] &\approx K_w\tfrac{V_0+V_1}{C^0_{KOH}V_1} \\
10^{-pH} &\approx K_w\tfrac{V_0+V_1}{C^0_{KOH}V_1} \\
-pH &\approx \log\left(K_w\tfrac{V_0+V_1}{C^0_{KOH}V_1}\right) \\
pH &\approx -\log\left(K_w\tfrac{V_0+V_1}{C^0_{KOH}V_1}\right) \\
&= 13.22
\end{aligned}
$$

1^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Estiva – a.a. 1995-1996

Esercizio 1

Calcolare:

a. il pH a cui iniziano a precipitare gli idrossidi di magnesio (II) e di ferro (III) dalle loro soluzioni acquose 0.01 M

b. le quantita' di $Mg(ClO_4)_2$ e $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ che si devono sciogliere in 1.0 l di una soluzione basica a $pH = 9.00$ perche' precipitino rispettivamente $Mg(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$

$$\begin{aligned} K_{PS,Mg(OH)_2} &= 1.1 \times 10^{-11} \\ K_{PS,Fe(OH)_3} &= 6.0 \times 10^{-38} \end{aligned}$$

SVOLGIMENTO

Dati:

C_0	0.01 M
V	1 l
pH	9
$K_{PS,Mg(OH)_2}$	1.1×10^{-11}
$K_{PS,Fe(OH)_3}$	6.0×10^{-38}

Altri simboli:

$pH_{Mg(OH)_2}$	pH a cui inizia la precipitazione di $Mg(OH)_2$
$pH_{Fe(OH)_3}$	pH a cui inizia la precipitazione di $Fe(OH)_3$
$G_{Mg(ClO_4)_2}$	peso di $Mg(ClO_4)_2$ in g
$G_{Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O}$	peso di $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ in g
$M_{Mg(ClO_4)_2}$	peso molecolare di $Mg(ClO_4)_2$: 223.2 g/mol
$M_{Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O}$	peso molecolare di $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$: 516.2 g/mol
$n_{Mg^{2+}}$	numero di moli di Mg^{2+}
$n_{Mg(ClO_4)_2}$	numero di moli di $Mg(ClO_4)_2$
$n_{Fe^{3+}}$	numero di moli di Fe^{3+}
$n_{Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O}$	numero di moli di $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

(a)

$$Mg(OH)_2 \overset{K_{PS,Mg(OH)_2}}{\rightleftharpoons} Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$K_{PS,Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$
\begin{aligned}
[OH^-]^2 &= \frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]} \\
[OH^-] &= \sqrt{\frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}} \\
\frac{K_w}{[H^+]} &= \sqrt{\frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}} \\
\frac{[H^+]}{K_w} &= \sqrt{\frac{[Mg^{2+}]}{K_{PS,Mg(OH)_2}}} \\
[H^+] &= K_w\sqrt{\frac{[Mg^{2+}]}{K_{PS,Mg(OH)_2}}} \\
10^{-pH_{Mg(OH)_2}} &= K_w\sqrt{\frac{[Mg^{2+}]}{K_{PS,Mg(OH)_2}}} \\
-pH_{Mg(OH)_2} &= \log\left(K_w\sqrt{\frac{[Mg^{2+}]}{K_{PS,Mg(OH)_2}}}\right) \\
pH_{Mg(OH)_2} &= -\log\left(K_w\sqrt{\frac{[Mg^{2+}]}{K_{PS,Mg(OH)_2}}}\right) \\
&= -\log\left(K_w\sqrt{\frac{C_0}{K_{PS,Mg(OH)_2}}}\right) \\
&= 9.52
\end{aligned}
$$

$$
Fe(OH)_3 \overset{K_{PS,Fe(OH)_3}}{\rightleftharpoons} Fe^{3+} + 3OH^-
$$

$$
\begin{aligned}
K_{PS,Fe(OH)_3} &= [Fe^{3+}][OH^-]^3 \\
[OH^-]^3 &= \frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]} \\
[OH^-] &= \sqrt[3]{\frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}} \\
\frac{K_w}{[H^+]} &= \sqrt[3]{\frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}} \\
\frac{[H^+]}{K_w} &= \sqrt[3]{\frac{[Fe^{3+}]}{K_{PS,Fe(OH)_3}}} \\
[H^+] &= K_w\sqrt[3]{\frac{[Fe^{3+}]}{K_{PS,Fe(OH)_3}}} \\
10^{-pH_{Fe(OH)_3}} &= K_w\sqrt[3]{\frac{[Fe^{3+}]}{K_{PS,Fe(OH)_3}}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
-pH_{Fe(OH)_3} &= \log\left(K_w \sqrt[3]{\frac{[Fe^{3+}]}{K_{PS,Fe(OH)_3}}}\right) \\
pH_{Fe(OH)_3} &= -\log\left(K_w \sqrt[3]{\frac{[Fe^{3+}]}{K_{PS,Fe(OH)_3}}}\right) \\
&= -\log\left(K_w \sqrt[3]{\frac{C_0}{K_{PS,Fe(OH)_3}}}\right) \\
&= 2.26
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{aligned}
K_{PS,Mg(OH)_2} &= [Mg^{2+}][OH^-]^2 \\
[Mg^{2+}] &= \frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{[OH^-]^2} \\
&= \frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^2} \\
&= \frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^2} \\
\frac{n_{Mg^{2+}}}{V} &= \frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^2} \\
\frac{\frac{G_{Mg(ClO_4)_2}}{M_{Mg(ClO_4)_2}}}{V} &= \frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^2} \\
\frac{G_{Mg(ClO_4)_2}}{M_{Mg(ClO_4)_2}V} &= \frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^2} \\
G_{Mg(ClO_4)_2} &= M_{Mg(ClO_4)_2}V\frac{K_{PS,Mg(OH)_2}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^2} \\
&= 24.55\ g
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K_{PS,Fe(OH)_3} &= [Fe^{3+}][OH^-]^3 \\
[Fe^{3+}] &= \frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{[OH^-]^3} \\
&= \frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^3} \\
&= \frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^3} \\
\frac{n_{Fe^{3+}}}{V} &= \frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^3}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\frac{G_{Fe(ClO_4)_3\cdot 9H_2O}}{M_{Fe(ClO_4)_3\cdot 9H_2O}}}{V} &= \frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^3} \\
\frac{G_{Fe(ClO_4)_3\cdot 9H_2O}}{M_{Fe(ClO_4)_3\cdot 9H_2O}V} &= \frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^3} \\
G_{Fe(ClO_4)_3\cdot 9H_2O} &= M_{Fe(ClO_4)_3\cdot 9H_2O}V\frac{K_{PS,Fe(OH)_3}}{\left(\frac{K_w}{10^{-pH}}\right)^3} \\
&= 3.1\times 10^{-20}\ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 2

Delle seguenti specie chimiche definire la struttura molecolare (teoria di Lewis) e la corrispondente geometria (teoria VSEPR):

SVOLGIMENTO

a. ICl_3

b. I_3^-

c. $IO_2F_2^-$

d. BrO_3^-

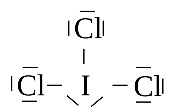
SVOLGIMENTO

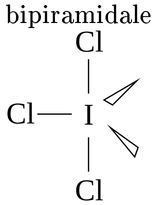
(a)

$$ICl_3$$

Elettroni di valenza	
I	7
Cl	3×7
totale	28

Struttura di Lewis:



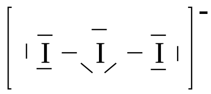
Determinazione della geometria	
coppie strutturali	5
geometria delle coppie strutturali	bipiramidale trigonale
modello	
coppie di non legame	2
geometria molecolare	a “T”

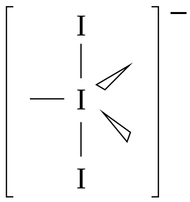
(b)

$$I_3^-$$

Elettroni di valenza	
I	3×7
carica	1
totale	22

Struttura di Lewis:



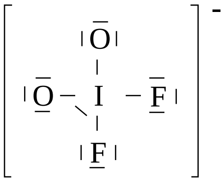
Determinazione della geometria	
coppie strutturali	5
geometria delle coppie strutturali	bipiramidale trigonale
modello	
coppie di non legame	3
geometria molecolare	lineare

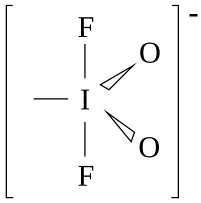
(c)

$$IO_2F_2^-$$

Elettroni di valenza	
I	7
O	2×6
F	2×7
carica	1
totale	34

Struttura di Lewis:



Determinazione della geometria	
coppie strutturali	5
geometria delle coppie strutturali	bipiramidale trigonale
modello	
coppie di non legame	1
geometria molecolare	tetraedrica distorta

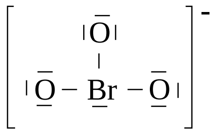
NOTA: Siccome O e' meno elettronegativo di F, i legami $I - O$ sono piu' ingombranti di quelli $I - F$ e quindi vengono posti sul piano equatoriale

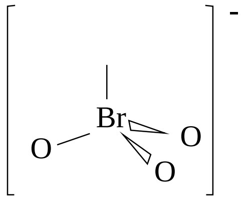
(d)

$$BrO_3^-$$

Elettroni di valenza	
Br	7
O	3×6
carica	1
totale	26

Struttura di Lewis:



Determinazione della geometria	
coppie strutturali	4
geometria delle coppie strutturali	tetraedrica
modello	
coppie di non legame	1
geometria molecolare	piramidale trigonale

Esercizio 3

Alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 3000 C il grado di dissociazione di una mole di idrogeno:

$$H_2 \rightleftharpoons 2H$$

e' pari a 9.05% ($\alpha = 0.0905$).
In un recipiente vuoto si introducono 0.1 mol di H_2 ed una mole di gas inerte (He) e si riscalda a 3000 C sotto la pressione di 1.0 atm. Calcolare il grado di dissociazione di H_2 in queste condizioni ed il volume totale del gas all'equilibrio.

SVOLGIMENTO

Dati:

P	$1.0\, atm$
T	$3000\, C = 3273\, K$
α_1	$9.05\% = 0.0905$
n^0_{1,H_2}	$1\, mol$
n^0_{2,H_2}	$0.1\, mol$
n_{He}	$1\, mol$

Altri simboli:

K_P	costante di equilibrio in termini di pressioni parziali
n_{H_2}	numero di moli di H_2
n_H	numero di moli di H
n_T	numero di moli totale
x_{H_2}	frazione molare di H_2
x_H	frazione molare di H
p_{H_2}	pressione parziale di H_2
p_H	pressione parziale di H
R	costante dei gas: $0.082\, (l\, atm)/(mol\, K)$

Per trovare K_P:

$$\begin{array}{lll} & H_2 & \stackrel{K_P}{\rightleftharpoons} \quad 2H \\ t=0 & n^0_{1,H_2} & 0 \\ t=\infty & n^0_{1,H_2}(1-\alpha_1) & 2\alpha_1 n^0_{1,H_2} \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{p_H^2}{p_{H_2}} \\ &= \frac{x_H^2 P^2}{x_{H_2} P} \\ &= P\frac{x_H^2}{x_{H_2}} \\ &= P\frac{\left(\frac{n_H}{n_T}\right)^2}{\frac{n_{H_2}}{n_T}} \\ &= P\frac{\left(\frac{2\alpha_1 n^0_{1,H_2}}{n^0_{1,H_2}(1-\alpha_1)+2\alpha_1 n^0_{1,H_2}}\right)^2}{\frac{n^0_{1,H_2}(1-\alpha_1)}{n^0_{1,H_2}(1-\alpha_1)+2\alpha_1 n^0_{1,H_2}}} \\ &= P\frac{\left(\frac{2\alpha_1}{(1-\alpha_1)+2\alpha_1}\right)^2}{\frac{(1-\alpha_1)}{(1-\alpha_1)+2\alpha_1}} \\ &= 0.033\ atm \end{aligned}$$

Per trovare il grado di dissociazione nelle condizioni date:

$$\begin{array}{lll} & H_2 & \stackrel{K_P}{\rightleftharpoons} \quad 2H \\ t=0 & n^0_{2,H_2} & 0 \\ t=\infty & n^0_{2,H_2}(1-\alpha_1) & 2\alpha_1 n^0_{2,H_2} \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{p_H^2}{p_{H_2}} \\ &= \frac{x_H^2 P^2}{x_{H_2} P} \\ &= P\frac{x_H^2}{x_{H_2}} \\ &= P\frac{\left(\frac{n_H}{n_T}\right)^2}{\frac{n_{H_2}}{n_T}} \\ &= P\frac{\left(\frac{2\alpha n^0_{2,H_2}}{n^0_{2,H_2}(1-\alpha)+2\alpha n^0_{2,H_2}+n^0_{He}}\right)^2}{\frac{n^0_{2,H_2}(1-\alpha)}{n^0_{2,H_2}(1-\alpha)+2\alpha n^0_{2,H_2}+n^0_{He}}} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= P\frac{\left(\frac{2\alpha n^0_{2,H_2}}{n^0_{2,H_2}(1+\alpha)+n^0_{He}}\right)^2}{\frac{n^0_{2,H_2}(1-\alpha)}{n^0_{2,H_2}(1+\alpha)+n^0_{He}}} \\
&= P\frac{\frac{4\alpha^2 n^0_{2,H_2}}{n^0_{2,H_2}(1+\alpha)+n^0_{He}}}{(1-\alpha)} \\
&= \frac{4P\alpha^2 n^0_{2,H_2}}{n^0_{2,H_2}(1+\alpha)(1-\alpha)+n^0_{He}(1-\alpha)} \\
4P\alpha^2 n^0_{2,H_2} &= K_P n^0_{2,H_2}\left(1-\alpha^2\right)+K_P n^0_{He}-K_P\alpha n^0_{He} \\
&= K_P n^0_{2,H_2}-K_P n^0_{2,H_2}\alpha^2+K_P n^0_{He}-K_P\alpha n^0_{He}
\end{aligned}
$$

$$
\alpha^2\left(4Pn^0_{2,H_2}+K_P n^0_{2,H_2}\right)+\alpha K_P n^0_{He}-\left(K_P n^0_{2,H_2}+K_P n^0_{He}\right)=0
$$

$$
\begin{aligned}
\alpha &= \frac{-K_P n^0_{He}+\sqrt{\left(K_P n^0_{He}\right)^2+4\left(4Pn^0_{2,H_2}+K_P n^0_{2,H_2}\right)\left(K_P n^0_{2,H_2}+K_P n^0_{He}\right)}}{2\left(4Pn^0_{2,H_2}+K_P n^0_{2,H_2}\right)} \\
&= 0.262
\end{aligned}
$$

Per trovare il volume totale:

$$
\begin{aligned}
V &= \frac{n_T RT}{P} \\
&= \frac{\left(n^0_{2,H_2}(1-\alpha)+2\alpha n^0_{2,H_2}+n^0_{He}\right)RT}{P} \\
&= 302.26\,l
\end{aligned}
$$

Esercizio 4

Un litro di una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ viene sottoposta ad elettrolisi con una corrente costante di 2 mA per due ore e trenta secondi:

$$
\begin{array}{rccc}
\text{catodo:} & Cu^{2+}+2e^- & \rightleftharpoons & Cu \\
\text{anodo:} & H_2O & \rightleftharpoons & \frac{1}{2}O_2+2H^++2e^-
\end{array}
$$

Alla fine dell'elettrolisi si addizionano 0.530 ml di una soluzione di acetato sodico 1.0 M.
Calcolare il pH della soluzione cosi' ottenuta.
$K_{CH_3COOH}=1.8\times10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$1.0\,l$
i	$2\,mA=0.002\,A$
t	$2hr\ \ 30s=7230\,s$
$V_{CH_3COO^-}$	$0.530\,ml=0.530\times10^{-3}\,l$
$C^0_{CH_3COO^-}$	$1.0\,M$

Altri simboli:

$n_{CH_3COO^-}$	numero di moli di CH_3COO^-
V_T	volume totale in l
n_{el}	numero di moli di elettroni
n_{H^+}	numero di moli di H^+
Q	carica elettrica in C
F	costante di Faraday: 96500 C/mol

$$
\begin{array}{lllll}
 & CH_3COO^- & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CH_3COOH \\
t=0 & [CH_3COO^-]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & & 0 \\
t=\infty & [CH_3COO^-]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & & ([H^+]_{t=0} - [H^+])
\end{array}
$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([CH_3COO^-]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{1}{K_{CH_3COOH}} \to \infty \\
K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \le [CH_3COO^-]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [CH_3COO^-]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} > [CH_3COO^-]_{t=0} \end{cases}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[CH_3COO^-]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} &= \frac{\frac{n_{CH_3COO^-}}{V+V_{CH_3COO^-}}}{\frac{n_{H^+}}{V+V_{CH_3COO^-}}} \\
&= \frac{n_{CH_3COO^-}}{n_{H^+}} \\
&= \frac{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}}{n_{el}} \\
&= \frac{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}}{\frac{Q}{F}} \\
&= \frac{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}}{\frac{it}{F}} > 1 \\
&\Rightarrow [H^+] \approx 0 \\
&\Rightarrow \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [H^+]_{t=0} \\
&\ [CH_3COO^-]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{1}{K_{CH_3COOH}} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0})\,[H^+]} \\
[H^+] &\approx K_{CH_3COOH}\frac{[H^+]_{t=0}}{([CH_3COO^-]_{t=0} - [H^+]_{t=0})}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= K_{CH_3COOH}\frac{\frac{n_{H^+}}{V+V_{CH_3COO^-}}}{\frac{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}}{V+V_{CH_3COO^-}}-\frac{n_{H^+}}{V+V_{CH_3COO^-}}}\\
&= K_{CH_3COOH}\frac{n_{H^+}}{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}-n_{H^+}}\\
&= K_{CH_3COOH}\frac{\frac{it}{F}}{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}-\frac{it}{F}}\\
10^{-pH} &\approx K_{CH_3COOH}\frac{\frac{it}{F}}{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}-\frac{it}{F}}\\
-pH &\approx \log\left(K_{CH_3COOH}\frac{\frac{it}{F}}{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}-\frac{it}{F}}\right)\\
pH &\approx -\log\left(K_{CH_3COOH}\frac{\frac{it}{F}}{C^0_{CH_3COO^-}V_{CH_3COO^-}-\frac{it}{F}}\right)\\
&= 5.15
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Per combustione completa di 1.5 g esatti di una sostanza contenente C, H, N e Cl si ottengono 763 ml di CO_2 ed un volume uguale di N_2, misurati a 315 $torr$ e 20 C. Il cloro contenuto in 3.0 g esatti dello stesso composto viene trasformato in cloruro e precipitato quantitativamente come $AgCl$ con 50.1 ml di una soluzione 1.0 M di $AgNO_3$. Determinare la formula minima del composto.

SVOLGIMENTO

Dati:

G_1	1.5 g
V_{CO_2}	763 $ml = 0.763\ l$
V_{N_2}	763 $ml = 0.763\ l$
P	315 $torr = 315/760\ atm$
T	20 $C = 293\ K$
G_2	3.0 g
V_{AgNO_3}	50.1 $ml = 0.0501\ l$
$C^0_{AgNO_3}$	1.0 M

Altri simboli:

n_1	numero di moli del composto nel primo esperimento
n_2	numero di moli del composto nel secondo esperimento
n_{CO_2}	numero di moli di CO_2
n_{N_2}	numero di moli di N_2
n_H	numero di moli di H
n_{Cl}	numero di moli di Cl
n_{Ag^+}	numero di moli di Ag^+
G_C	peso di C in g
G_H	peso di H in g
G_N	peso di N in g
G_{Cl}	peso di Cl in g
M_C	peso atomico di C: 12 g/mol
M_H	peso atomico di H: 1.0 g/mol
M_N	peso atomico di N: 14 g/mol
M_{Cl}	peso atomico di Cl: 35.45 g/mol
M	peso molecolare del composto incognito
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

$$\begin{aligned}
n_1C_xH_yN_zCl_w + O_2 &\rightarrow n_1xCO_2 + \frac{n_1y}{2}H_2O + \frac{n_1z}{2}N_2 + (n_1wCl)\\
n_2C_xH_yN_zCl_w + O_2 &\rightarrow \left(n_2xCO_2 + \frac{n_2y}{2}H_2O + \frac{n_2z}{2}N_2\right) + n_2wCl\\
Cl^- + Ag^+ &\rightleftharpoons AgCl
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n_1x &= n_{CO_2}\\
&= \frac{PV_{CO_2}}{RT}\\
n_1z &= 2n_{N_2}\\
&= 2\frac{PV_{N_2}}{RT}\\
n_2w &= n_{Cl^-}\\
&= n_{Ag^+}\\
&= C^0_{AgNO_3}V_{AgNO_3}\\
n_1y &= n_H\\
&= \frac{G_H}{M_H}\\
&= \frac{G_1 - (G_C + G_N + G_{Cl})}{M_H}\\
&= \frac{G_1 - (n_1xM_C + n_1zM_N + n_1wM_{Cl})}{M_H}\\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV_{CO_2}}{RT}M_C + 2\frac{PV_{N_2}}{RT}M_N + \frac{n_1}{n_2}n_2wM_{Cl}\right)}{M_H}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV_{CO_2}}{RT}M_C + 2\frac{PV_{N_2}}{RT}M_N + \frac{\frac{G_1}{M}}{\frac{G_2}{M}}n_2 w M_{Cl}\right)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV_{CO_2}}{RT}M_C + 2\frac{PV_{N_2}}{RT}M_N + \frac{G_1}{G_2}n_2 w M_{Cl}\right)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV_{CO_2}}{RT}M_C + 2\frac{PV_{N_2}}{RT}M_N + \frac{G_1}{G_2}C^0_{AgNO_3}V_{AgNO_3}M_{Cl}\right)}{M_H}
\end{aligned}
$$

Da quanto sopra si ricava:

$$
\begin{aligned}
\frac{z}{x} &= \frac{2\frac{PV_{N_2}}{RT}}{\frac{PV_{CO_2}}{RT}} \\
&= 2 \\
\frac{y}{x} &= \frac{\frac{G_1 - \left(\frac{PV_{CO_2}}{RT}M_C + 2\frac{PV_{N_2}}{RT}M_N + \frac{G_1}{G_2}C^0_{AgNO_3}V_{AgNO_3}M_{Cl}\right)}{M_H}}{\frac{PV_{CO_2}}{RT}} \\
&= 6.49 \\
\frac{w}{x} &= \frac{n_1}{n_2}\frac{C^0_{AgNO_3}V_{AgNO_3}}{\frac{PV_{CO_2}}{RT}} \\
&= \frac{\frac{G_1}{M}}{\frac{G_2}{M}}\frac{C^0_{AgNO_3}V_{AgNO_3}}{\frac{PV_{CO_2}}{RT}} \\
&= \frac{G_1}{G_2}\frac{C^0_{AgNO_3}V_{AgNO_3}}{\frac{PV_{CO_2}}{RT}} \\
&= 1.9
\end{aligned}
$$

$$
CH_{6.49}N_2Cl_{1.9} \overset{\times 2}{\equiv} C_2H_{13}N_4Cl_4
$$

2^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Estiva – a.a. 1995-1996

Esercizio 1

Una soluzione di 30.0 ml di un acido organico monobasico (HA) viene titolato con 25 ml di una soluzione 0.1 N di $NaOH$. Calcolare:

a. normalita' e pH della soluzione iniziale dell'acido organico HA

b. il pH a meta' equivalenza

c. il pH al punto di equivalenza

d. il pK_A dell'indicatore piu' appropriato per visualizzare il punto di fine della titolazione

$K_{HA} = 2.0 \times 10^{-6}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{HA}	$30\, ml = 0.030\, l$
V_{NaOH}	$25\, ml = 0.025\, l$
C^0_{NaOH}	$0.1\, N$
K_{HA}	2.0×10^{-6}

Altri simboli:

n_{HA}	numero di moli di HA
n_{NaOH}	numero di moli di $NaOH$
V_T	volume totale in l
C^0_{HA}	concentrazione iniziale dell'acido in eq/l
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}
K_A	costante di ionizzazione dell'indicatore

(a)

Per trovare C^0_{HA}:

$$\begin{aligned} C^0_{HA} V_{HA} &= V_{NaOH} C^0_{NaOH} \\ C^0_{HA} &= \frac{V_{NaOH} C^0_{NaOH}}{V_{HA}} \\ &= 0.083\, eq/l \end{aligned}$$

$$\begin{array}{llll} & HA & \overset{K_{HA}}{\rightleftharpoons} A^- & +H^+ \\ t=0 & [HA]_{t=0} & 0 & \approx 0 \\ t=\infty & [HA]_{t=0} - [H^+] & [H^+] & [H^+] \end{array}$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+]^2}{([HA]_{t=0} - [H^+])}$$

NOTA:

$$K_{HA} \to 0 \quad \Rightarrow \quad [H^+] \approx 0$$
$$[HA]_{t=0} - [H^+] \approx [HA]_{t=0}$$

$$\begin{aligned}
K_{HA} &\approx \frac{[H^+]^2}{[HA]_{t=0}} \\
[H^+]^2 &\approx K_{HA}[HA]_{t=0} \\
[H^+] &\approx \sqrt{K_{HA}[HA]_{t=0}} \\
10^{-pH} &\approx \sqrt{K_{HA}[HA]_{t=0}} \\
-pH &\approx \log\left(\sqrt{K_{HA}[HA]_{t=0}}\right) \\
pH &\approx -\log\left(\sqrt{K_{HA}[HA]_{t=0}}\right) \\
&\approx -\log\left(\sqrt{K_{HA}C^0_{HA}}\right) \\
&\approx -\log\left(\sqrt{K_{HA}\left(\frac{V_{NaOH}C^0_{NaOH}}{V_{HA}}\right)}\right) \\
&= 3.39
\end{aligned}$$

(b)

$$\begin{array}{llllll}
 & HA & +OH^- & \overset{K}{\rightleftharpoons} & A^- & +H_2O \\
t=0 & [HA]_{t=0} & [OH^-]_{t=0} & & 0 & \\
t=\infty & [HA]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) & [OH^-] & & [OH^-]_{t=0} - [OH^-] &
\end{array}$$

$$K = \frac{[OH^-]_{t=0} - [OH^-]}{([HA]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]))\,[OH^-]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} \\
&= \frac{[A^-][H^+]}{[HA][OH^-][H^+]} \\
&= \frac{K_{HA}}{K_w} \to \infty
\end{aligned}$$

$K \to \infty \quad \Rightarrow$ la reazione si puo' considerare completa

$\Rightarrow \quad [OH^-] \approx 0$

$\Rightarrow \quad [OH^-]_{t=0} - [OH^-] \approx [OH^-]_{t=0}$

$[HA]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) \approx [HA]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{K_{HA}}{K_w} &\approx \frac{[OH^-]_{t=0}}{\left([HA]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)[OH^-]} \\
[OH^-] &\approx \frac{K_w}{K_{HA}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{\left([HA]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)} \\
\frac{K_w}{[H^+]} &\approx \frac{K_w}{K_{HA}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{\left([HA]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)} \\
&= \frac{K_w}{K_{HA}} \frac{\frac{n_{NaOH}}{V_T}}{\left(\frac{n_{HA}}{V_T} - \frac{n_{NaOH}}{V_T}\right)} \\
&= \frac{K_w}{K_{HA}} \frac{n_{NaOH}}{\left(n_{HA} - n_{NaOH}\right)} \\
&= \frac{K_w}{K_{HA}} \frac{1}{\left(\frac{n_{HA}}{n_{NaOH}} - 1\right)} \\
&= \frac{K_w}{K_{HA}} \frac{1}{\left(\frac{n_{HA}}{\frac{1}{2}n_{HA}} - 1\right)} \\
&= \frac{K_w}{K_{HA}} \frac{1}{(2-1)} \\
&= \frac{K_w}{K_{HA}} \\
\frac{1}{[H^+]} &\approx \frac{1}{K_{HA}} \\
[H^+] &\approx K_{HA} \\
10^{-pH} &\approx K_{HA} \\
-pH &\approx \log\left(K_{HA}\right) \\
pH &\approx -\log\left(K_{HA}\right) \\
&= 5.70
\end{aligned}
$$

(c)

$$
\begin{array}{lllll}
 & HA & +OH^- \overset{K}{\rightleftharpoons} & A^- & +H_2O \\
t=0 & [HA]_{t=0} & [OH^-]_{t=0} & 0 & \\
t=\infty & [HA]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) & [OH^-] & [OH^-]_{t=0} - [OH^-] &
\end{array}
$$

$$
K = \frac{[OH^-]_{t=0} - [OH^-]}{\left([HA]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right)\right)[OH^-]}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} \\
&= \frac{[A^-][H^+]}{[HA][OH^-][H^+]}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
& = \frac{K_{HA}}{K_w} \to \infty \\
K \to \infty \quad & \Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
& \Rightarrow [OH^-] \approx 0 \\
& \Rightarrow [OH^-]_{t=0} - [OH^-] \approx [OH^-]_{t=0}
\end{aligned}
$$

Inoltre, all'equivalenza:

$$
\begin{aligned}
[HA]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) &= \frac{n_{HA}}{V_T} - \left(\frac{n_{NaOH}}{V_T} - [OH^-]\right) \\
&= \frac{n_{HA}}{V_T} - \frac{n_{HA}}{V_T} + [OH^-] \\
&= [OH^-]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{K_{HA}}{K_w} &\approx \frac{[OH^-]_{t=0}}{[OH^-]^2} \\
[OH^-]^2 &\approx \frac{K_w}{K_{HA}}[OH^-]_{t=0} \\
[OH^-] &\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{HA}}[OH^-]_{t=0}} \\
\frac{K_w}{[H^+]} &\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{HA}}[OH^-]_{t=0}} \\
\frac{[H^+]}{K_w} &\approx \sqrt{\frac{K_{HA}}{K_w[OH^-]_{t=0}}} \\
[H^+] &\approx K_w\sqrt{\frac{K_{HA}}{K_w[OH^-]_{t=0}}} \\
10^{-pH} &\approx K_w\sqrt{\frac{K_{HA}}{K_w[OH^-]_{t=0}}} \\
-pH &\approx \log\left(K_w\sqrt{\frac{K_{HA}}{K_w[OH^-]_{t=0}}}\right) \\
pH &\approx -\log\left(K_w\sqrt{\frac{K_{HA}}{K_w[OH^-]_{t=0}}}\right) \\
&= -\log\left(K_w\sqrt{\frac{K_{HA}}{K_w\frac{n_{OH^-}}{V_T}}}\right) \\
&= -\log\left(K_w\sqrt{\frac{K_{HA}}{K_w\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{HA}+V_{NaOH}}}}\right) \\
&= 9.18
\end{aligned}
$$

(d)

$$HInd \overset{K_A}{\rightleftharpoons} Ind^- + H^+$$

$$K_A = \frac{[Ind^-][H^+]}{[HInd]}$$

NOTA: All'equivalenza, per l'indicatore ideale, deve valere:

$$[HInd] = [Ind^-]$$

Tenendo presente il risultato del punto precedente:

$$\begin{aligned} K_A &= [H^+] \\ -\log(K_A) &= -\log([H^+]) \\ pK_A &= pH \\ &= 9.18 \end{aligned}$$

Esercizio 2

Un acido organico contenente poca acqua congela a 15.1 C. Sapendo che il suo punto di congelamento e' 17.5 C e che l'abbassamento molale del punto di congelamento dello stesso e' di 3.9 C, calcolare la percentuale di acqua contenuta nell'acido organico.

SVOLGIMENTO

Dati:

T	15.1 C
T_0	17.5 C
k_{cr}	3.9 $K\ kg/mol$

Altri simboli:

$(\%)_{H_2O}$	percentuale di acqua nel composto
G_{H_2O}	peso di acqua in g
G_{acido}	peso di acido puro in kg
G	peso totale in g
M_{H_2O}	peso molecolare totale di acqua: 18 g/mol
n_{H_2O}	numero di moli di acqua
m	molalita' dell'acqua nell'acido

$$(\%)_{H_2O} = 100\frac{G_{H_2O}}{G}$$

$$
\begin{aligned}
&= 100\frac{G_{H_2O}}{G_{H_2O}+1000G_{acido}} \\
&= 100\frac{1}{1+\frac{1000G_{acido}}{G_{H_2O}}} \\
&= 100\frac{1}{1+\frac{1000G_{acido}}{n_{H_2O}M_{H_2O}}} \\
&= 100\frac{1}{1+\frac{1000}{M_{H_2O}}\frac{1}{m}} \\
&= 100\frac{1}{1+\frac{1000}{M_{H_2O}}\frac{1}{\frac{T_0-T}{k_{cr}}}} \\
&= 1.1
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Esattamente 990 ml di una soluzione 0.1 M di H_2S ($K_{1,H_2S} = 9.1 \times 10^{-8}$ $K_{2,H_2S} = 1.2 \times 10^{-15}$) sono addizionati di 10 ml di HCl al 40% in peso ed avente densita' 1.21 g/ml. La soluzione ottenuta e' divisa in tre parti uguali:

a. alla prima si aggiungono 1.00×10^{-3} mol/l di ioni Cu^{2+}

b. alla seconda si aggiungono 1.00×10^{-3} mol/l di ioni Bi^{3+}

c. alla terza si aggiungono 1.00×10^{-3} mol/l di ioni Mn^{2+}

Calcolare la concentrazione, all'equilibrio, di ciascuno ione metallico nelle tre soluzioni.

$K_{PS,CuS}$	8.5×10^{-45}
K_{PS,Bi_2S_3}	1.6×10^{-70}
$K_{PS,MnS}$	1.4×10^{-15}

SVOLGIMENTO

Dati:

V_0	$990\,ml = 0.990\,l$
$C^0_{H_2S}$	$0.1\,M$
K_{1,H_2S}	9.1×10^{-8}
K_{2,H_2S}	1.2×10^{-15}
V_{HCl}	$10\,ml = 0.010\,l$
$(\%)_{HCl}$	40
d_{HCl}	$1.21\,g/ml$
C_0	$1.0 \times 10^{-3}\,mol/l$
$K_{PS,CuS}$	8.5×10^{-45}
K_{PS,Bi_2S_3}	1.6×10^{-70}
$K_{PS,MnS}$	1.4×10^{-15}

Altri simboli:

n_{HCl}	numero di moli di HCl
G_{HCl}	peso di HCl in g
M_{HCl}	peso molecolare di HCl: 36.45 g/mol
G	peso della soluzione di HCl in g

(a)

$$\begin{array}{llllll}
 & & H_2S & \overset{K_{1,H_2S}}{\rightleftharpoons} & HS^- & +H^+ \\
 & & HS^- & \overset{K_{2,H_2S}}{\rightleftharpoons} & S^{2-} & +H^+ \\
 & Cu^{2+} & +S^{2-} & \overset{\frac{1}{K_{PS,CuS}}}{\rightleftharpoons} & & CuS \\
\hline
 & H_2S & +Cu^{2+} & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CuS & +2H^+ \\
t=0 & [H_2S]_{t=0} & [Cu^{2+}]_{t=0} & & & [H^+]_{t=0} \\
t=\infty & [H_2S]_{t=0} - \left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right) & [Cu^{2+}] & & & [H^+]_{t=0} \\
 & & & & & +2\left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right)
\end{array}$$

$$K = \frac{\left([H^+]_{t=0} + 2\left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right)\right)^2}{\left([H_2S]_{t=0} - \left([Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}]\right)\right)[Cu^{2+}]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[H^+]^2}{[H_2S][Cu^{2+}]} \\
&= \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S][Cu^{2+}][S^{2-}]} \\
&= \frac{[H^+]^2[S^{2-}][HS^-]}{[H_2S][Cu^{2+}][S^{2-}][HS^-]} \\
&= \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}\frac{1}{[Cu^{2+}][S^{2-}]} \\
&= \frac{K_{1,H_2S}K_{2,H_2S}}{K_{PS,CuS}} \to \infty
\end{aligned}$$

$K \to \infty \;\Rightarrow\;$ la reazione si puo' considerare completa

$$\Rightarrow\; [Cu^{2+}] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [Cu^{2+}]_{t=0} \le [H_2S]_{t=0} \\ [Cu^{2+}]_{t=0} - [H_2S]_{t=0} & \text{se } [Cu^{2+}]_{t=0} > [H_2S]_{t=0} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\frac{[H_2S]_{t=0}}{[Cu^{2+}]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}}}{C_0} > 1 \\
&\Rightarrow\; [Cu^{2+}] \approx 0 \\
&\Rightarrow\; [Cu^{2+}]_{t=0} - [Cu^{2+}] \approx [Cu^{2+}]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K = \frac{K_{1,H_2S}K_{2,H_2S}}{K_{PS,CuS}} &\approx \frac{\left([H^+]_{t=0} + 2[Cu^{2+}]_{t=0}\right)^2}{\left([H_2S]_{t=0} - [Cu^{2+}]_{t=0}\right)[Cu^{2+}]} \\
[Cu^{2+}] &\approx \frac{K_{PS,CuS}}{K_{1,H_2S}K_{2,H_2S}}\frac{\left([H^+]_{t=0} + 2[Cu^{2+}]_{t=0}\right)^2}{\left([H_2S]_{t=0} - [Cu^{2+}]_{t=0}\right)}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{K_{PS,CuS}}{K_{1,H_2S}K_{2,H_2S}} \frac{\left(\frac{n_{HCl}}{V_0+V_{HCl}} + 2C_0\right)^2}{\left(\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}} - C_0\right)} \\
&= \frac{K_{PS,CuS}}{K_{1,H_2S}K_{2,H_2S}} \frac{\left(\frac{\frac{G_{HCl}}{M_{HCl}}}{V_0+V_{HCl}} + 2C_0\right)^2}{\left(\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}} - C_0\right)} \\
&= \frac{K_{PS,CuS}}{K_{1,H_2S}K_{2,H_2S}} \frac{\left(\frac{\frac{(\%)_{HCl}0.01G}{M_{HCl}}}{V_0+V_{HCl}} + 2C_0\right)^2}{\left(\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}} - C_0\right)} \\
&= \frac{K_{PS,CuS}}{K_{1,H_2S}K_{2,H_2S}} \frac{\left(\frac{\frac{(\%)_{HCl}0.01d_{HCl}V_{HCl}1000}{M_{HCl}}}{V_0+V_{HCl}} + 2C_0\right)^2}{\left(\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}} - C_0\right)} \\
&= 1.44 \times 10^{-23}\ mol/l
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{array}{llllll}
 & & 3H_2S & \overset{K_{1,H_2S}}{\rightleftharpoons} & 3HS^- & +3H^+ \\
 & & 3HS^- & \overset{K_{2,H_2S}}{\rightleftharpoons} & 3S^{2-} & +3H^+ \\
 & 2Bi^{3+} & +3S^{2-} & \overset{\frac{1}{K_{PS,Bi_2S_3}}}{\rightleftharpoons} & & Bi_2S_3 \\
\hline
 & 3H_2S & +2Bi^{3+} & \overset{K}{\rightleftharpoons} & Bi_2S_3 & +6H^+ \\
t=0 & [H_2S]_{t=0} & [Bi^{3+}]_{t=0} & & & [H^+]_{t=0} \\
t=\infty & [H_2S]_{t=0} - \frac{3}{2}\left([Bi^{3+}]_{t=0} - [Bi^{3+}]\right) & [Bi^{3+}] & & & [H^+]_{t=0} \\
 & & & & & +3\left([Bi^{3+}]_{t=0} - [Bi^{3+}]\right)
\end{array}
$$

$$
K = \frac{\left([H^+]_{t=0} + 3\left([Bi^{3+}]_{t=0} - [Bi^{3+}]\right)\right)^6}{\left([H_2S]_{t=0} - \frac{3}{2}\left([Bi^{3+}]_{t=0} - [Bi^{3+}]\right)\right)^3 [Bi^{3+}]^2}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[H^+]^6}{[H_2S]^3[Bi^{3+}]^2} \\
&= \frac{[H^+]^6[S^{2-}]^3}{[H_2S]^3[Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3} \\
&= \frac{[H^+]^6[S^{2-}]^3[HS^-]^3}{[H_2S]^3[Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3[HS^-]^3} \\
&= \left(\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}\right)^3 \left(\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}\right)^3 \frac{1}{[Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3} \\
&= \frac{\left(K_{1,H_2S}\right)^3 \left(K_{2,H_2S}\right)^3}{K_{PS,Bi_2S_3}} \rightarrow \infty
\end{aligned}
$$

$$K \to \infty \quad \Rightarrow \quad \text{la reazione si puo' considerare completa}$$

$$\Rightarrow \quad [Bi^{3+}] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[H_2S]_{t=0}}{[Bi^{3+}]_{t=0}} \geq \frac{3}{2} \\ [Bi^{3+}]_{t=0} - \frac{2}{3}[H_2S]_{t=0} & \text{se } \frac{[H_2S]_{t=0}}{[Bi^{3+}]_{t=0}} < \frac{3}{2} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \frac{[H_2S]_{t=0}}{[Bi^{3+}]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}}}{C_0} > \frac{3}{2} \\ &\Rightarrow [Bi^{3+}] \approx 0 \\ &\Rightarrow [Bi^{3+}]_{t=0} - [Bi^{3+}] \approx [Bi^{3+}]_{t=0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K = \frac{(K_{1,H_2S})^3 (K_{2,H_2S})^3}{K_{PS,Bi_2S_3}} &\approx \frac{\left([H^+]_{t=0} + 3[Bi^{3+}]_{t=0}\right)^6}{\left([H_2S]_{t=0} - \frac{3}{2}[Bi^{3+}]_{t=0}\right)^3 [Bi^{3+}]^2} \\ [Bi^{3+}]^2 &\approx \frac{K_{PS,Bi_2S_3}}{(K_{1,H_2S})^3 (K_{2,H_2S})^3} \frac{\left([H^+]_{t=0} + 3[Bi^{3+}]_{t=0}\right)^6}{\left([H_2S]_{t=0} - \frac{3}{2}[Bi^{3+}]_{t=0}\right)^3} \\ [Bi^{3+}] &\approx \sqrt{\frac{K_{PS,Bi_2S_3}}{(K_{1,H_2S})^3 (K_{2,H_2S})^3} \frac{\left([H^+]_{t=0} + 3[Bi^{3+}]_{t=0}\right)^6}{\left([H_2S]_{t=0} - \frac{3}{2}[Bi^{3+}]_{t=0}\right)^3}} \\ &= \sqrt{\frac{K_{PS,Bi_2S_3}}{(K_{1,H_2S})^3 (K_{2,H_2S})^3} \frac{\left(\frac{n_{HCl}}{V_0+V_{HCl}} + 3C_0\right)^6}{\left(\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}} - \frac{3}{2}C_0\right)^3}} \\ &= \sqrt{\frac{K_{PS,Bi_2S_3}}{(K_{1,H_2S})^3 (K_{2,H_2S})^3} \frac{\left(\frac{\frac{G_{HCl}}{M_{HCl}}}{V_0+V_{HCl}} + 3C_0\right)^6}{\left(\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}} - \frac{3}{2}C_0\right)^3}} \\ &= \sqrt{\frac{K_{PS,Bi_2S_3}}{(K_{1,H_2S})^3 (K_{2,H_2S})^3} \frac{\left(\frac{\frac{(\%)_{HCl}0.01G}{M_{HCl}}}{V_0+V_{HCl}} + 3C_0\right)^6}{\left(\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}} - \frac{3}{2}C_0\right)^3}} \\ &= \sqrt{\frac{K_{PS,Bi_2S_3}}{(K_{1,H_2S})^3 (K_{2,H_2S})^3} \frac{\left(\frac{\frac{(\%)_{HCl}0.01d_{HCl}V_{HCl}1000}{M_{HCl}}}{V_0+V_{HCl}} + 3C_0\right)^6}{\left(\frac{C^0_{H_2S}V_0}{V_0+V_{HCl}} - \frac{3}{2}C_0\right)^3}} \\ &= 9.12 \times 10^{-4}\ mol/l \end{aligned}$$

(c)

$$
\begin{array}{lllcll}
 & & H_2S & \overset{K_{1,H_2S}}{\rightleftharpoons} & HS^- & +H^+ \\
 & & HS^- & \overset{K_{2,H_2S}}{\rightleftharpoons} & S^{2-} & +H^+ \\
 & Mn^{2+} & +S^{2-} & \overset{\frac{1}{K_{PS,MnS}}}{\rightleftharpoons} & & MnS \\
\hline
 & H_2S & +Mn^{2+} & \overset{K}{\rightleftharpoons} & MnS & +2H^+ \\
t=0 & [H_2S]_{t=0} & [Mn^{2+}]_{t=0} & & & [H^+]_{t=0} \\
t=\infty & [H_2S]_{t=0}-\left([Mn^{2+}]_{t=0}-[Mn^{2+}]\right) & [Mn^{2+}] & & & [H^+]_{t=0} \\
 & & & & & +2\left([Mn^{2+}]_{t=0}-[Mn^{2+}]\right)
\end{array}
$$

$$K = \frac{\left([H^+]_{t=0} + 2\left([Mn^{2+}]_{t=0} - [Mn^{2+}]\right)\right)^2}{\left([H_2S]_{t=0} - \left([Mn^{2+}]_{t=0} - [Mn^{2+}]\right)\right)[Mn^{2+}]}$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[H^+]^2}{[H_2S][Mn^{2+}]} \\
&= \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S][Mn^{2+}][S^{2-}]} \\
&= \frac{[H^+]^2[S^{2-}][HS^-]}{[H_2S][Mn^{2+}][S^{2-}][HS^-]} \\
&= \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}\frac{1}{[Mn^{2+}][S^{2-}]} \\
&= \frac{K_{1,H_2S}K_{2,H_2S}}{K_{PS,MnS}} \rightarrow 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{array}{ccccl}
K \rightarrow 0 & \Rightarrow & [Mn^{2+}] & \approx & [Mn^{2+}]_{t=0} \\
 & & & = & C_0 \\
 & & & = & 1.0 \times 10^{-3}\ mol/l
\end{array}
$$

Esercizio 4

Per ossidazione completa di 1.0 g esatti di una sostanza contenente C, H, N e S si ottengono 763 ml di CO_2 ed un volume uguale di N_2, misurati a 315 $torr$ e 20 C. Lo zolfo contenuto in 5.0 g esatti dello stesso composto viene ossidato ad SO_2. Successivamente, per ossidare il diossido di zolfo ad H_2SO_4 secondo la seguente reazione (non bilanciata):

$$KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4$$

sono necessari 106.9 ml di $KMnO_4$ 0.24 M. Definire la formula minima del composto.

SVOLGIMENTO

Dati:

G_1	$1.0\ g$
V	$763\ ml = 0.763\ l$
P	$315\ torr = 315/760\ atm$
T	$20\ C = 293\ K$
G_2	$5.0\ g$
V_{KMnO_4}	$109.6\ ml = 0.1096\ l$
$C^0_{KMnO_4}$	$0.24\ M$

Altri simboli:

n_1	numero di moli del composto nel primo esperimento
n_2	numero di moli del composto nel secondo esperimento
n_{CO_2}	numero di moli di CO_2
n_{N_2}	numero di moli di N_2
n_{SO_2}	numero di moli di SO_2
$n_{MnO_4^-}$	numero di moli di MnO_4^-
n_H	numero di moli di H
G_C	peso di C in g
G_H	peso di H in g
G_N	peso di N in g
G_S	peso di S in g
M_C	peso atomico di C: $12\ g/mol$
M_H	peso atomico di H: $1.0\ g/mol$
M_N	peso atomico di N: $14\ g/mol$
M_S	peso atomico di S: $32\ g/mol$
M	peso molecolare del composto incognito
R	costante dei gas: $0.082\ (l\,atm)/(mol\,K)$

$$\begin{aligned}
n_1C_xH_yN_zS_w + O_2 &\rightarrow n_1xCO_2 + \frac{n_1y}{2}H_2O + \frac{n_1z}{2}N_2 + (n_1wSO_2) \\
n_2C_xH_yN_zS_w + O_2 &\rightarrow \left(n_2xCO_2 + \frac{n_2y}{2}H_2O + \frac{n_2z}{2}N_2\right) + n_2wSO_2 \\
2MnO_4^- + 5SO_2 + 2H_2O &\rightleftharpoons 4H^+ + 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n_1x &= n_{CO_2} \\
&= \frac{PV}{RT} \\
n_1z &= 2n_{N_2} \\
&= 2\frac{PV}{RT} \\
n_2w &= n_{SO_2} \\
&= \frac{5}{2}n_{MnO_4^-} \\
&= \frac{5}{2}C^0_{KMnO_4}V_{KMnO_4}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
n_1 y &= n_H \\
&= \frac{G_H}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - (G_C + G_N + G_S)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - (n_1 x M_C + n_1 z M_N + n_1 w M_S)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + 2\frac{PV}{RT} M_N + \frac{n_1}{n_2} n_2 w M_S\right)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + 2\frac{PV}{RT} M_N + \frac{\frac{G_1}{M}}{\frac{G_2}{M}} n_2 w M_S\right)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + 2\frac{PV}{RT} M_N + \frac{G_1}{G_2} n_2 w M_S\right)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + 2\frac{PV}{RT} M_N + \frac{G_1}{G_2}\left(\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}\right) M_S\right)}{M_H}
\end{aligned}
$$

Da quanto sopra si ricava:

$$
\begin{aligned}
\frac{z}{x} &= \frac{2\frac{PV}{RT}}{\frac{PV}{RT}} \\
&= 2 \\
\frac{y}{x} &= \frac{\frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + 2\frac{PV}{RT} M_N + \frac{G_1}{G_2}\left(\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}\right) M_S\right)}{M_H}}{\frac{PV}{RT}} \\
&= 3.999 \\
\frac{w}{x} &= \frac{n_1}{n_2} \frac{\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}}{\frac{PV}{RT}} \\
&= \frac{\frac{G_1}{M}}{\frac{G_2}{M}} \frac{\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}}{\frac{PV}{RT}} \\
&= \frac{G_1}{G_2} \frac{\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}}{\frac{PV}{RT}} \\
&= 0.999
\end{aligned}
$$

$$CH_4N_2S$$

Esercizio 5

355 l di H_2 gassoso a 25 C e 542 $torr$ vengono combinati con 105 l di N_2 gassoso misurati a 20 C e 645 $torr$ per formare ammoniaca. Si chiede:

a. quanti grammi di NH_3 gassosa possono essere teoricamente ottenuti

b. qual'e' la pressione dell'ammoniaca gassosa raccolta in un contenitore da 125 l a 25 C

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{H_2}	$355\,l$
T_{H_2}	$25\,C = 298\,K$
P_{H_2}	$542\,torr = 542/760\,atm$
V_{N_2}	$105\,l$
T_{N_2}	$20\,C = 293\,K$
P_{N_2}	$645\,torr = 645/760\,atm$
V	$125\,l$
T	$25\,C = 298\,K$

Altri simboli:

G_{NH_3}	peso di NH_3 in g
M_{NH_3}	peso atomico di NH_3: $17\ g/mol$
P_{NH_3}	pressione di ammoniaca in atm
n_{NH_3}	numero di moli di NH_3
n_{N_2}	numero di moli di N_2
n_{H_2}	numero di moli di H_2
R	costante dei gas: $0.082\ (l\,atm)/(mol\,K)$

(a)

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$\begin{aligned}
G_{NH_3} &= M_{NH_3} n_{NH_3} \\
&= M_{NH_3} \times \begin{cases} 2n_{N_2} & \text{se } \frac{n_{H_2}}{n_{N_2}} \geq 3 \\ \frac{2}{3} n_{H_2} & \text{se } \frac{n_{H_2}}{n_{N_2}} \leq 3 \end{cases} \\
\frac{n_{H_2}}{n_{N_2}} &= \frac{\frac{P_{H_2} V_{H_2}}{RT_{H_2}}}{\frac{P_{N_2} V_{N_2}}{RT_{N_2}}} < 3 \\
&\Rightarrow \quad G_{NH_3} = M_{NH_3} \tfrac{2}{3} n_{H_2} \\
&\qquad\qquad\;\; = M_{NH_3} \tfrac{2}{3} \tfrac{P_{H_2} V_{H_2}}{RT_{H_2}} \\
&\qquad\qquad\;\; = 117.42\ g
\end{aligned}$$

(b)

Sfruttando il risultato del punto precedente:

$$P_{NH_3} = \frac{RT}{V} n_{NH_3}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{RT}{V}\frac{G_{NH_3}}{M_{NH_3}} \\
&= 1.35\ atm
\end{aligned}
$$

1^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Autunnale – a.a. 1995-1996

Esercizio 1

A 25 C la pressione osmotica di una soluzione satura di solfato d'argento (Ag_2SO_4) e' di 1.9 atm.
Calcolare la solubilita', in g/l, del sale in acqua pura ed in una soluzione 0.1 M di Na_2SO_4 a 25 C.

SVOLGIMENTO

Dati:

T	$25\,C = 298\,K$
Π	$1.9\,atm$
$C^0_{Na_2SO_4}$	$0.1\,M$

Altri simboli:

S_{H_2O}	solubilita' in acqua pura in g/l
$S_{Na_2SO_4}$	solubilita' in presenza di Na_2SO_4 in g/l
$G_{Ag_2SO_4}$	peso di Ag_2SO_4 in g
V	volume di soluzione in l
C	concentrazione "colligativa" in mol/l
$n_{Ag_2SO_4}$	numero di moli di Ag_2SO_4
n_{Ag^+}	numero di moli di Ag^+
$n_{SO_4^{2-}}$	numero di moli di SO_4^{2-}
$M_{Ag_2SO_4}$	peso molecolare de di Ag_2SO_4: 311.74 g/mol
K_{PS,Ag_2SO_4}	prodotto di solubilita' di Ag_2SO_4
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

Calcolo della solubilita' in acqua pura

$$Ag_2SO_4 \overset{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\rightleftharpoons} 2Ag^+ + SO_4^{2-}$$

$$\begin{aligned} S_{H_2O} &= \frac{G_{Ag_2SO_4}}{V} \\ &= \frac{n_{Ag_2SO_4} M_{Ag_2SO_4}}{V} \\ &= \frac{n_{SO_4^{2-}} M_{Ag_2SO_4}}{V} \\ &= [SO_4^{2-}] M_{Ag_2SO_4} \end{aligned} \tag{1}$$

Per trovare $[SO_4^{2-}]$:

$$\begin{aligned} \Pi &= CRT \\ &= \left([Ag^+] + [SO_4^{2-}]\right) RT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(2[SO_4^{2-}] + [SO_4^{2-}]\right) RT \\
&= 3[SO_4^{2-}]RT \\
[SO_4^{2-}] &= \frac{\Pi}{3RT}
\end{aligned}$$

Sostituendo nella (1):

$$\begin{aligned}
S_{H_2O} &= \frac{\Pi}{3RT} M_{Ag_2SO_4} \\
&= 8.08\ g/l
\end{aligned}$$

Calcolo della solubilita' in presenza di Na_2SO_4

	Ag_2SO_4	$\overset{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\rightleftharpoons}$	$2Ag^+$	$+SO_4^{2-}$
$t = 0$			0	$[SO_4^{2-}]_{t=0}$
$t = \infty$			$2[SO_4^{2-}]$	$[SO_4^{2-}]_{t=0} + [SO_4^{2-}]$

$$K_{PS,Ag_2SO_4} = \left(2[SO_4^{2-}]\right)^2 \left([SO_4^{2-}]_{t=0} + [SO_4^{2-}]\right)$$

Per trovare K_{PS,Ag_2SO_4}, sfruttando il risultato del punto precedente:

$$\begin{aligned}
K_{PS,Ag_2SO_4} &= [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] \\
&= \left(\frac{n_{Ag^+}}{V}\right)^2 \left(\frac{n_{SO_4^{2-}}}{V}\right) \\
&= \left(\frac{2n_{Ag_2SO_4}}{V}\right)^2 \left(\frac{n_{Ag_2SO_4}}{V}\right) \\
&= 4\left(\frac{n_{Ag_2SO_4}}{V}\right)^3 \\
&= 4\left(\frac{\frac{G_{Ag_2SO_4}}{M_{Ag_2SO_4}}}{V}\right)^3 \\
&= 4\left(\frac{G_{Ag_2SO_4}}{V}\frac{1}{M_{Ag_2SO_4}}\right)^3 \\
&= 4\left(S_{H_2O}\frac{1}{M_{Ag_2SO_4}}\right)^3 \\
&= 6.96 \times 10^{-5}
\end{aligned}$$

NOTA:

$$\left.\begin{aligned} K_{PS,Ag_2SO_4} &\to 0 \\ [SO_4^{2-}]_{t=0} &> 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad \begin{aligned} &[SO_4^{2-}] \approx 0 \\ &[SO_4^{2-}]_{t=0} + [SO_4^{2-}] \approx [SO_4^{2-}]_{t=0} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
K_{PS,Ag_2SO_4} &\approx \left(2[SO_4^{2-}]\right)^2 [SO_4^{2-}]_{t=0} \\
\left(2[SO_4^{2-}]\right)^2 &\approx \frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}} \\
2[SO_4^{2-}] &\approx \sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}}} \\
[SO_4^{2-}] &\approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}}} \\
\frac{n_{SO_4^{2-}}}{V} &\approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}}} \\
\frac{n_{Ag_2SO_4}}{V} &\approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}}} \\
\frac{\frac{G_{Ag_2SO_4}}{M_{Ag_2SO_4}}}{V} &\approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}}} \\
\frac{G_{Ag_2SO_4}}{V}\frac{1}{M_{Ag_2SO_4}} &\approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}}} \\
S_{Na_2SO_4}\frac{1}{M_{Ag_2SO_4}} &\approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}}} \\
S_{Na_2SO_4} &\approx \frac{M_{Ag_2SO_4}}{2}\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}}} \\
S_{Na_2SO_4} &\approx \frac{M_{Ag_2SO_4}}{2}\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{C^0_{Na_2SO_4}}} \\
&= 4.11\ g/l
\end{aligned}
$$

Esercizio 2

Ad una soluzione acquosa 0.8 M di NH_3 si aggiunge HCl gassoso fino ad ottenere una soluzione tampone (A) a $pH = 9.40$.
Ad una seconda soluzione acquosa 0.6 M di NH_3 si aggiunge HCl gassoso fino ad ottenere una soluzione tampone (B) a $pH = 8.9$.
Calcolare il pH della soluzione che si ottiene mescolando 100 ml della soluzione (A) con 166 ml della soluzione (B).

SVOLGIMENTO

Dati:

C^0_{A,NH_3}	$0.8\ M$
pH_A	9.4
C^0_{B,NH_3}	$0.6\ M$
pH_B	8.9
V_A	$100\ ml = 0.1\ l$
V_B	$166\ ml = 0.166\ l$
K_{NH_3}	1.8×10^{-5}

Altri simboli:

$[H^+]_{t=0,A}$	concentrazione iniziale di ioni H^+ nella soluzione (A) in mol/l
$[H^+]_{t=0,B}$	concentrazione iniziale di ioni H^+ nella soluzione (B) in mol/l
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

Per il mescolamento delle soluzioni (A) e (B):

$$\begin{array}{lllll} & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ \\ t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & & 0 \\ t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & & [H^+]_{t=0} - [H^+] \end{array}$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\ &= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\ &= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty \\ K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\ &\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } [H^+]_{t=0} \leq [NH_3]_{t=0} \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } [H^+]_{t=0} > [NH_3]_{t=0} \end{cases} \end{aligned}$$

Per trovare $[H^+]_{t=0}$:

$$\begin{aligned} [H^+]_{t=0} &= \boxed{[H^+]_{t=0} \text{ da } (A)} + \boxed{[H^+]_{t=0} \text{ da } (B)} \\ &= \frac{[H^+]_{t=0,A} V_A}{V_A + V_B} + \frac{[H^+]_{t=0,B} V_B}{V_A + V_B} \end{aligned} \quad (1)$$

Per trovare $[H^+]_{t=0,A}$:

$$\begin{array}{llll} & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad NH_4^+ \\ t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & \quad 0 \\ t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & \quad [H^+]_{t=0} - [H^+] \end{array}$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\ &= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\ &= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \end{aligned}$$

Inoltre:

$$\begin{aligned} [H^+] &= 10^{-pH_A} \to 0 \\ &\Rightarrow [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})\,[H^+]} \\ [H^+]\frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})} \\ \frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} &\approx \frac{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})}{[H^+]_{t=0}} \\ \frac{[NH_3]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} - 1 &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} \\ \frac{[NH_3]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} + 1 \\ \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &\approx \frac{1}{\frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} + 1} \\ [H^+]_{t=0} &\approx \frac{[NH_3]_{t=0}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} + 1} \\ [H^+]_{t=0,A} &\approx \frac{C^0_{A,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_A}} + 1} \end{aligned}$$

In modo identico, per trovare $[H^+]_{t=0,B}$:

$$
\begin{array}{llll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & \quad 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & \quad [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}
$$

$$
K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w}
\end{aligned}
$$

Inoltre:

$$
\begin{aligned}
[H^+] &= 10^{-pH_B} \rightarrow 0 \\
&\Rightarrow [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})\,[H^+]} \\
[H^+]\frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})} \\
\frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} &\approx \frac{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})}{[H^+]_{t=0}} \\
\frac{[NH_3]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} - 1 &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} \\
\frac{[NH_3]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} + 1 \\
\frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &\approx \frac{1}{\frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} + 1} \\
[H^+]_{t=0} &\approx \frac{[NH_3]_{t=0}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} + 1} \\
[H^+]_{t=0,B} &\approx \frac{C^0_{B,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_B}} + 1}
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (1):

$$
[H^+]_{t=0} \approx \frac{\left(\frac{C^0_{A,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_A}}+1}\right)V_A}{V_A+V_B} + \frac{\left(\frac{C^0_{B,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_B}}+1}\right)V_B}{V_A+V_B}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &= \frac{\frac{\left(\frac{C^0_{A,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_A}}+1}\right)V_A}{V_A+V_B} + \frac{\left(\frac{C^0_{B,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_B}}+1}\right)V_B}{V_A+V_B}}{\boxed{[NH_3]_{t=0} \text{ da } (A)} + \boxed{[NH_3]_{t=0} \text{ da } (B)}} \\
&= \frac{\frac{\left(\frac{C^0_{A,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_A}}+1}\right)V_A}{V_A+V_B} + \frac{\left(\frac{C^0_{B,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_B}}+1}\right)V_B}{V_A+V_B}}{\frac{C^0_{A,NH_3}V_A}{V_A+V_B} + \frac{C^0_{B,NH_3}V_B}{V_A+V_B}} < 1 \\
&\Rightarrow \quad [H^+] \approx 0 \\
&\qquad [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
&\qquad [NH_3]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)[H^+]} \\
[H^+] &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)} \\
10^{-pH} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)} \\
-pH &\approx \log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)}\right) \\
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)}\right) \\
&\approx -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \times \right. \\
&\quad \left. \times \frac{\left(\frac{\left(\frac{C^0_{A,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_A}}+1}\right)V_A}{V_A+V_B} + \frac{\left(\frac{C^0_{B,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_B}}+1}\right)V_B}{V_A+V_B}\right)}{\left(\frac{C^0_{A,NH_3}V_A}{V_A+V_B} + \frac{C^0_{B,NH_3}V_B}{V_A+V_B}\right) - \left(\frac{\left(\frac{C^0_{A,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_A}}+1}\right)V_A}{V_A+V_B} + \frac{\left(\frac{C^0_{B,NH_3}}{\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH_B}}+1}\right)V_B}{V_A+V_B}\right)}\right) \\
&= 9.13
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Un acido monoprotico XH ha la seguente composizione in peso:

C	41.61%
H	4.07%
N	8.09%
O	27.72%
S	18.51%

Per neutralizzare 2.076 g di XH occorsero 150 ml di una soluzione di $Ba(OH)_2$. Il titolo della soluzione di $Ba(OH)_2$ venne determinato precipitando come $BaCO_3$ gli ioni Ba^{2+} contenuti in un litro della soluzione: occorsero 4.24 g di carbonato di sodio. Determinare la formula molecolare di XH.

SVOLGIMENTO

Dati:

$(\%)_C$	41.61
$(\%)_H$	4.07
$(\%)_N$	8.09
$(\%)_O$	27.72
$(\%)_S$	18.51
G	2.076 g
V_1	150 $ml = 0.150\ l$
V_2	1 l
$G_{Na_2CO_3}$	4.24 g

Altri simboli:

n_{XH}	numero di moli di XH
G_{XH}	peso di XH in g
M_{XH}	peso molecolare di XH
n_C	numero di moli di C
G_C	peso di C in g
M_C	peso molecolare di C: 12 g/mol
n_H	numero di moli di H
G_H	peso di H in g
M_H	peso molecolare di H: 1 g/mol
n_N	numero di moli di N
G_N	peso di N in g
M_N	peso molecolare di N: 14 g/mol
n_O	numero di moli di O
G_O	peso di O in g
M_O	peso molecolare di O: 16 g/mol
n_S	numero di moli di S
G_S	peso di S in g
M_S	peso molecolare di S: 32 g/mol
$n_{Ba(OH)_2}$	numero di moli di $Ba(OH)_2$
$C_{Ba(OH)_2}$	concentrazione di $Ba(OH)_2$ in mol/l
$n_{Ba^{2+}}$	numero di moli di Ba^{2+}
$n_{CO_3^{2-}}$	numero di moli di CO_3^{2-}
$n_{Na_2CO_3}$	numero di moli di Na_2CO_3
$M_{Na_2CO_3}$	peso molecolare di Na_2CO_3: 106 g/mol

$$C_xH_yN_zO_wS_u$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{n_C}{n_{XH}} \\ &= \frac{\frac{G_C}{M_C}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\ &= \frac{\frac{0.01(\%)_C G_{XH}}{M_C}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\ &= \frac{0.01\,(\%)_C}{M_C} M_{XH} \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} y &= \frac{n_H}{n_{XH}} \\ &= \frac{\frac{G_H}{M_H}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\ &= \frac{\frac{0.01(\%)_H G_{XH}}{M_H}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\ &= \frac{0.01\,(\%)_H}{M_H} M_{XH} \end{aligned} \tag{2}$$

$$
\begin{aligned}
z &= \frac{n_N}{n_{XH}} \\
&= \frac{\frac{G_N}{M_N}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\
&= \frac{\frac{0.01(\%)_N G_{XH}}{M_N}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\
&= \frac{0.01\,(\%)_N}{M_N} M_{XH} \qquad (3)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
w &= \frac{n_O}{n_{XH}} \\
&= \frac{\frac{G_O}{M_O}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\
&= \frac{\frac{0.01(\%)_O G_{XH}}{M_O}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\
&= \frac{0.01\,(\%)_O}{M_O} M_{XH} \qquad (4)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
u &= \frac{n_S}{n_{XH}} \\
&= \frac{\frac{G_S}{M_S}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\
&= \frac{\frac{0.01(\%)_S G_{XH}}{M_S}}{\frac{G_{XH}}{M_{XH}}} \\
&= \frac{0.01\,(\%)_S}{M_S} M_{XH} \qquad (5)
\end{aligned}
$$

Per trovare M_{XH}:

$$
\begin{aligned}
2XH + Ba(OH)_2 &\rightleftharpoons BaX_2 + 2H_2O \\
Ba^{2+} + CO_3^{2-} &\rightleftharpoons BaCO_3
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
M_{XH} &= \frac{G}{n_{XH}} \\
&= \frac{G}{2n_{Ba(OH)_2}} \\
&= \frac{G}{2C_{Ba(OH)_2} V_1}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{G}{2\frac{n_{Ba(OH)_2}}{V_2}V_1} \\
&= \frac{G}{2\frac{n_{CO_3^{2-}}}{V_2}V_1} \\
&= \frac{G}{2\frac{n_{Na_2CO_3}}{V_2}V_1} \\
&= \frac{G}{2\frac{\frac{G_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3}}}{V_2}V_1}
\end{aligned}
$$

Sostituendo nelle (1) (2) (3) (4) e (5):

$$
\begin{aligned}
x &= \frac{0.01\,(\%)_C}{M_C}\frac{G}{2\frac{\frac{G_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3}}}{V_2}V_1} \\
&= 6 \\
y &= \frac{0.01\,(\%)_H}{M_H}\frac{G}{2\frac{\frac{G_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3}}}{V_2}V_1} \\
&= 7 \\
z &= \frac{0.01\,(\%)_N}{M_N}\frac{G}{2\frac{\frac{G_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3}}}{V_2}V_1} \\
&= 1 \\
w &= \frac{0.01\,(\%)_O}{M_O}\frac{G}{2\frac{\frac{G_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3}}}{V_2}V_1} \\
&= 3 \\
u &= \frac{0.01\,(\%)_S}{M_S}\frac{G}{2\frac{\frac{G_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3}}}{V_2}V_1} \\
&= 1
\end{aligned}
$$

$$C_6H_7NO_3S$$

Esercizio 4

Si trattano con acido solforico in eccesso 474 g di $KMnO_4$, 2354 g di $Cr_2(SO_4)_3$ e 1785 g di KBr. Calcolare la quantita' di bromo che si forma in seguito alle reazioni redox:

$$
\begin{aligned}
MnO_4^- + Cr^{3+} &\rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + Mn^{2+} \\
Cr_2O_7^{2-} + Br^- &\rightleftharpoons Cr^{3+} + Br_2
\end{aligned}
$$

che occorre bilanciare e scrivere in forma molecolare completa.

SVOLGIMENTO

Dati:

G_{KMnO_4}	$474\ g$
$G_{Cr_2(SO_4)_3}$	$2354\ g$
G_{KBr}	$1785\ g$

Altri simboli:

G_{Br_2}	peso di bromo in g
n_{Br_2}	numero di moli di Br_2
n^0_{KBr}	numero di moli iniziale di KBr
$n_{Cr_2O_7^{2-}}$	numero di moli di $Cr_2O_7^{2-}$
$n^0_{Cr^{3+}}$	numero di moli iniziale di Cr^{3+}
$n^0_{MnO_4^-}$	numero di moli iniziale di MnO_4^-
$n^0_{Cr_2(SO_4)_3}$	numero di moli iniziale di $Cr_2(SO_4)_3$
$n^0_{KMnO_4}$	numero di moli iniziale di $KMnO_4$
M_{KMnO_4}	peso molecolare di $KMnO_4$: $158\ g/mol$
$M_{Cr_2(SO_4)_3}$	peso molecolare di $Cr_2(SO_4)_3$: $392\ g/mol$
M_{KBr}	peso molecolare di KBr: $119\ g/mol$
M_{Br_2}	peso molecolare di Br_2: $159.8\ g/mol$

$$MnO_4^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + Mn^{2+}$$

$$\begin{array}{rccccr}
\text{OX:} & 2Cr^{3+} + 7H_2O & \rightleftharpoons & Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ & \times 5 \\
\text{RED:} & MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ & \rightleftharpoons & Mn^{2+} + 4H_2O & \times 6 \\
\hline
 & 10Cr^{3+} + 35H_2O + 6MnO_4^- + 48H^+ & \rightleftharpoons & 5Cr_2O_7^{2-} + 70H^+ + 6Mn^{2+} + 24H_2O & \\
 & 10Cr^{3+} + 11H_2O + 6MnO_4^- & \rightleftharpoons & 5Cr_2O_7^{2-} + 22H^+ + 6Mn^{2+} & \\
 & 5Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O + 6KMnO_4 & \rightleftharpoons & 3K_2Cr_2O_7 + 11H_2SO_4 + 2MnCr_2O_7 + 4MnSO_4 &
\end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + Br^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + Br_2$$

$$\begin{array}{rccccr}
\text{OX:} & 2Br^- & \rightleftharpoons & Br_2 + 2e^- & \times 3 \\
\text{RED:} & Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ & \rightleftharpoons & 2Cr^{3+} + 7H_2O & \\
\hline
 & 6Br^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ & \rightleftharpoons & 3Br_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O & \\
 & 6KBr + MnCr_2O_7 + 7H_2SO_4 & \rightleftharpoons & 3Br_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3K_2SO_4 + MnSO_4 &
\end{array}$$

$$G_{Br_2} = n_{Br_2} M_{Br_2} \qquad (1)$$

Per trovare n_{Br_2}, assumendo che le due reazioni redox siano complete:

$$n_{Br_2} = \begin{cases} \frac{1}{2}n^0_{KBr} & \text{se } \frac{n^0_{KBr}}{n_{Cr_2O_7^{2-}}} \leq 6 \\ 3n_{Cr_2O_7^{2-}} & \text{se } \frac{n^0_{KBr}}{n_{Cr_2O_7^{2-}}} \geq 6 \end{cases}$$

$$n_{Cr_2O_7^{2-}} = \begin{cases} \frac{5}{6}n^0_{MnO_4^-} & \text{se } \frac{n^0_{Cr^{3+}}}{n^0_{MnO_4^-}} \geq \frac{10}{6} \\ \frac{1}{2}n^0_{Cr^{3+}} & \text{se } \frac{n^0_{Cr^{3+}}}{n^0_{MnO_4^-}} \leq \frac{10}{6} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \frac{n^0_{Cr^{3+}}}{n^0_{MnO_4^-}} &= \frac{2n^0_{Cr_2(SO_4)_3}}{n^0_{KMnO_4}} \\ &= \frac{2\frac{G_{Cr_2(SO_4)_3}}{M_{Cr_2(SO_4)_3}}}{\frac{G_{KMnO_4}}{M_{KMnO_4}}} > \frac{10}{6} \\ &\Rightarrow \quad n_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{5}{6}n^0_{MnO_4^-} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{n^0_{KBr}}{n_{Cr_2O_7^{2-}}} &= \frac{\frac{G_{KBr}}{M_{KBr}}}{\frac{5}{6}n^0_{MnO_4^-}} \\ &= \frac{\frac{G_{KBr}}{M_{KBr}}}{\frac{5}{6}n^0_{KMnO_4}} \\ &= \frac{\frac{G_{KBr}}{M_{KBr}}}{\frac{G_{KMnO_4}}{M_{KMnO_4}}} < 6 \\ &\Rightarrow \quad n_{Br_2} = \frac{1}{2}n^0_{KBr} \end{aligned}$$

Sostituendo nella (1):

$$\begin{aligned} G_{Br_2} &= \frac{1}{2}n^0_{KBr}M_{Br_2} \\ &= \frac{1}{2}\frac{G_{KBr}}{M_{KBr}}M_{Br_2} \\ &= 1198.5\ g \end{aligned}$$

Esercizio 5

In una determinazione del metabolismo basale un paziente esala in 6 min 53.5 l di aria misurati su acqua a 20 C. A questa temperatura la tensione di vapore dell'acqua e' di 17.5 $torr$ e la pressione barometrica e' di 750 $torr$. L'aria secca inalata contiene il 20.3% e quella esalata il 16.8% in volume di O_2, percentuali entrambe date su 100 volumi di aria secca. Trascurando la solubilita' dei gas nell'acqua e la differenza in volume tra aria inalata ed esalata, calcolare la quantita' in ml, a c.n., di ossigeno consumato al minuto dal paziente.

SVOLGIMENTO

Dati:

t	$6\,min$
V	$53.5\,l$
T	$20\,C = 293\,K$
p_{H_2O}	$17.5\,torr = 17.5/760\,atm$
P	$750\,torr = 750/760\,atm$
$(\%)_{in}$	20.3
$(\%)_{out}$	16.8
T_N	$273\,K$
P_N	$1\,atm$

Altri simboli:

r	consumo di ossigeno richiesto
$V_{O_2,in}$	volume di ossigeno inalato a T e P in l
$V_{O_2,out}$	volume di ossigeno esalato a T e P in l
V_{O_2}	volume di ossigeno consumato a T e P in l
$V_{O_2,N}$	volume di ossigeno consumato a T_N e P_N in l
V_{aria}	volume di aria secca inalato a T e P in l
V_{H_2O}	volume di acqua a T e P in l
R	costante dei gas: $0.082\,(l\,atm)/(mol\,K)$

$$\begin{aligned}
r &= 1000\frac{V_{O_2,N}}{t} \\
&= 1000\frac{\frac{n_{O_2}RT_N}{P_N}}{t} \\
&= 1000\frac{\frac{\frac{PV_{O_2}}{RT}RT_N}{P_N}}{t} \\
&= 1000\frac{\frac{\frac{P\left(V_{O_2,in}-V_{O_2,out}\right)}{RT}RT_N}{P_N}}{t} \\
&= 1000\frac{\frac{\frac{P\left(0.01(\%)_{O_2,in}V_{aria}-0.01(\%)_{O_2,out}V_{aria}\right)}{RT}RT_N}{P_N}}{t} \\
&= 1000\frac{\frac{\frac{P\left(0.01\left((\%)_{O_2,in}-(\%)_{O_2,out}\right)V_{aria}\right)}{RT}RT_N}{P_N}}{t}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= 1000\frac{\frac{\frac{P\left(0.01\left((\%)_{O_2,in}-(\%)_{O_2,out}\right)\left(V-V_{H_2O}\right)\right)}{RT}RT_N}{P_N}}{t} \\
&= 1000\frac{\frac{\frac{P\left(0.01\left((\%)_{O_2,in}-(\%)_{O_2,out}\right)\left(V-\frac{n_{H_2O}RT}{P}\right)\right)}{RT}RT_N}{P_N}}{t} \\
&= 1000\frac{\frac{\frac{P\left(0.01\left((\%)_{O_2,in}-(\%)_{O_2,out}\right)\left(V-\frac{\frac{p_{H_2O}V}{RT}RT}{P}\right)\right)}{RT}RT_N}{P_N}}{t} \\
&= 280.26\, ml/min
\end{aligned}
$$

2^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Autunnale – a.a. 1995-1996

Esercizio 1

Un recipiente da 300 ml chiuso e collegato ad un manometro contiene bicromato d'ammonio ad una temperatura di 25 C. Si riscalda ad alta temperatura favorendo la seguente reazione di decomposizione:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2$$

Si lascia raffreddare a 25 C. La pressione finale e' salita da 753 $torr$ a 1.7 atm.
Calcolare quanti grammi di Cr_2O_3 si sono formati.
La tensione di vapore dell'acqua a 25 C e' di 23.8 $torr$.

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$300\,ml = 0.3\,l$
T	$25\,C = 298\,K$
P_1	$753\,torr = 753/760\,atm$
P_2	$1.7\,atm$
p_{H_2O}	$23.8\,torr = 23.8/760\,atm$

Altri simboli:

$G_{Cr_2O_3}$	peso di Cr_2O_3 in g
$n_{Cr_2O_3}$	numero di moli di Cr_2O_3
$M_{Cr_2O_3}$	peso molecolare di Cr_2O_3: 152 g/mol
n_{N_2}	numero di moli di N_2
n_{H_2O}	numero di moli di H_2O
n_i	numero di moli di gas presenti inizialmente nel recipiente
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2$$

$$\begin{aligned} G_{Cr_2O_3} &= M_{Cr_2O_3} n_{Cr_2O_3} \\ &= M_{Cr_2O_3} n_{N_2} \qquad (1) \end{aligned}$$

Per trovare n_{N_2}:

$$\begin{aligned} &\begin{cases} P_1V = n_iRT \\ P_2V = (n_i + n_{N_2} + n_{H_2O})\,RT \end{cases} \\ (P_2 - P_1)\,V &= (n_{N_2} + n_{H_2O})\,RT \\ &= \left(n_{N_2} + \frac{p_{H_2O}V}{RT}\right) RT \\ &= n_{N_2}RT + p_{H_2O}V \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
n_{N_2}RT &= (P_2 - P_1)\,V - p_{H_2O}V \\
n_{N_2} &= \frac{(P_2 - P_1)\,V - p_{H_2O}V}{RT}
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (1):

$$
\begin{aligned}
G_{Cr_2O_3} &= M_{Cr_2O_3}\frac{(P_2 - P_1)\,V - p_{H_2O}V}{RT} \\
&= 1.27\ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 2

Si dispone di una soluzione 0.5 M di NaH_2PO_4 e di una soluzione 0.5 M di Na_2HPO_4. Calcolare i volumi delle due soluzioni che, mescolate, servono a preparare un litro di tampone 0.25 M che abbia $pH = 7.35$.
Nella soluzione tampone e' presente il seguente equilibrio:

$$H_2PO_4^- + H_2O \overset{K_{2,H_3PO_4}}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$

($K_{2,H_3PO_4} = 6.23 \times 10^{-8}$).

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{NaH_2PO_4}$	0.5 M
$C^0_{Na_2HPO_4}$	0.5 M
C_T	0.25 M
pH	7.35
K_{2,H_3PO_4}	6.23×10^{-8}
V_T	1 l

Altri simboli:

$V_{H_2PO_4^-}$	volume di soluzione di NaH_2PO_4 in l
$V_{HPO_4^{2-}}$	volume di soluzione di Na_2HPO_4 in l
V_{H_2O}	volume di acqua in l

$$
\begin{array}{llcll}
 & H_2PO_4^- & \overset{K_{2,H_3PO_4}}{\rightleftharpoons} & H^+ & +HPO_4^{2-} \\
t=0 & [H_2PO_4^-]_{t=0} & & \approx 0 & [HPO_4^{2-}]_{t=0} \\
t=\infty & [H_2PO_4^-]_{t=0} - [H^+] & & [H^+] & [HPO_4^{2-}]_{t=0} + [H^+]
\end{array}
$$

$$K_{2,H_3PO_4} = \frac{[H^+]\left([HPO_4^{2-}]_{t=0} + [H^+]\right)}{\left([H_2PO_4^-]_{t=0} - [H^+]\right)}$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
pH = 7.35 \quad &\Rightarrow \quad [H^+] = 10^{-7.35} \to 0 \\
&\Rightarrow \quad \left([H_2PO_4^-]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [H_2PO_4^-]_{t=0} \\
&\Rightarrow \quad \left([HPO_4^{2-}]_{t=0} + [H^+]\right) \approx [HPO_4^{2-}]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K_{2,H_3PO_4} &\approx \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]_{t=0}}{[H_2PO_4^-]_{t=0}} \\
\frac{[H_2PO_4^-]_{t=0}}{[HPO_4^{2-}]_{t=0}} &\approx \frac{K_{2,H_3PO_4}}{[H^+]} \\
&= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \\
\frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}} &= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}}
\end{aligned}
$$

Il vincolo soprastante deve essere verificato da $V_{H_2PO_4^-}$ e $V_{HPO_4^{2-}}$ insieme al vincolo sulla concentrazione del tampone e a quello sul volume totale:

$$
\begin{cases}
\frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}} = \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \\
[H_2PO_4^-]_{t=0} + [HPO_4^{2-}]_{t=0} = \frac{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}}{V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}}} + \frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}}} = C_T \\
V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}} = V_T
\end{cases}
$$

NOTA: il sistema su scritto e' *ridondante* (3 equazioni×2 incognite): si deve aggiungere un volume di acqua come terza incognita

$$
\begin{cases}
\frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}} = \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \\
\frac{V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}}{V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}} + V_{H_2O}} + \frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}} + V_{H_2O}} = C_T \\
V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}} + V_{H_2O} = V_T
\end{cases}
$$

Moltiplicando la seconda equazione per la terza:

$$
\begin{aligned}
\left(V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}\right) + \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right) &= C_T V_T \\
\left(V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}\right) &= C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella prima:

$$
\begin{aligned}
\frac{V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}}{C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)} &= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \\
V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4} &= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \left(C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)\right) \\
&= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C_T V_T - \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right) \\
V_{HPO_4^{2-}} \left(C^0_{Na_2HPO_4} + \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C^0_{Na_2HPO_4}\right) &= \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C_T V_T
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
V_{HPO_4^{2-}} &= \frac{\frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C_T V_T}{\left(C^0_{Na_2HPO_4} + \frac{K_{2,H_3PO_4}}{10^{-pH}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)} \\
&= 0.291\,l
\end{aligned}
$$

Sostituendo a ritroso:

$$
\begin{aligned}
\left(V_{H_2PO_4^-} C^0_{NaH_2PO_4}\right) &= C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right) \\
V_{H_2PO_4^-} &= \frac{C_T V_T - \left(V_{HPO_4^{2-}} C^0_{Na_2HPO_4}\right)}{C^0_{NaH_2PO_4}} \\
&= 0.209\,l
\end{aligned}
$$

Infine, dalla terza equazione del sistema:

$$
\begin{aligned}
V_{H_2O} &= V_T - \left(V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}}\right) \\
&= 0.5\,l
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Dopo aver bilanciato in forma molecolare la seguente reazione:

$$
MnCl_3 + F_2 + NaOH \rightleftharpoons Na_2MnO_4 + NaClO_4 + NaF + H_2O
$$

calcolare quanto perclorato di sodio si ottiene facendo reagire, in base all'equazione bilanciata, 12.5 l di fluoro gassoso, misurati a 25 C e 33.5 atm, con 6.25 kg di una soluzione 10 M di idrossido di sodio avente densita' 1.64 g/ml.

SVOLGIMENTO

Dati:

V	12.5 l
T	25 $C = 298\ K$
P	33.5 atm
G	6.25 kg
C^0_{NaOH}	10.0 M
d	1.64 g/ml

Altri simboli:

G_{NaClO_4}	peso di $NaClO_4$ in g
M_{NaClO_4}	peso molecolare di $NaClO_4$: 122.45 g/mol
n_{NaClO_4}	numero di moli di $NaClO_4$
n_{F_2}	numero di moli di F_2
n_{NaOH}	numero di moli di $NaOH$
V_{NaOH}	volume di soluzione di $NaOH$ in l
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

NOTA: Sia Mn che Cl in $MnCl_3$ si ossidano

$$
\begin{array}{lcccr}
\text{OX:} & MnCl_3 + 32OH^- & \rightleftharpoons & MnO_4^{2-} + 3ClO_4^- + 27e^- + 16H_2O & \times 2 \\
\text{RED:} & F_2 + 2e^- & \rightleftharpoons & 2F^- & \times 27 \\
\hline
 & 2MnCl_3 + 64OH^- + 27F_2 & \rightleftharpoons & 2MnO_4^{2-} + 6ClO_4^- + 32H_2O + 54F^- & \\
 & 2MnCl_3 + 64NaOH + 27F_2 & \rightleftharpoons & 2Na_2MnO_4 + 6NaClO_4 + 32H_2O + 54NaF &
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
G_{NaClO_4} &= M_{NaClO_4} n_{NaClO_4} \\
&= M_{NaClO_4} \times \begin{cases} \frac{6}{64} n_{NaOH} & \text{se} \quad \frac{n_{F_2}}{n_{NaOH}} \geq \frac{27}{64} \\ \frac{6}{27} n_{F_2} & \text{se} \quad \frac{n_{F_2}}{n_{NaOH}} \leq \frac{27}{64} \end{cases}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{n_{F_2}}{n_{NaOH}} &= \frac{\frac{PV}{RT}}{n_{NaOH}} \\
&= \frac{\frac{PV}{RT}}{C^0_{NaOH} V_{NaOH}} \\
&= \frac{\frac{PV}{RT}}{C^0_{NaOH} G \frac{1}{d}} \\
&> \frac{27}{64}
\end{aligned}
$$

Quindi:

$$
\begin{aligned}
G_{NaClO_4} &= M_{NaClO_4} \frac{6}{64} n_{NaOH} \\
&= M_{NaClO_4} \frac{6}{64} C^0_{NaOH} G \frac{1}{d} \\
&= 437.49 \ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 4

Un litro di una soluzione 4×10^{-4} M di KCN trattato con un eccesso di AgI, ne sciglie 0.0235 g. Calcolare la costante di formazione dello ione complesso $[Ag(CN)_2]^-$ che si ottiene dalla reazione:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

sapendo che il prodotto di solubilita' di AgI e' di 1.7×10^{-16}.

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$1.0 \ l$
C^0_{KCN}	$4 \times 10^{-4} \ M$
G_{AgI}	$0.0235 \ g$
$K_{PS,AgI}$	1.7×10^{-16}

Altri simboli:

K	la costante di formazione richiesta
C_{AgI}	concentrazione totale di AgI disciolto in mol/l
n_{AgI}	numero totale di moli di AgI disciolte
M_{AgI}	peso molecolare di AgI: 234.77 g/mol

$$
\begin{array}{llll}
 & Ag^+ & +2CN^- & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad [Ag\,(CN)_2]^- \\
t=0 & 0 & [CN^-]_{t=0} & \quad 0 \\
t=\infty & [Ag^+] & [CN^-]_{t=0} - 2[\,[Ag\,(CN)_2]^-\,] & \quad [\,[Ag\,(CN)_2]^-\,]
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lllll}
 & AgI & \overset{K_{PS,AgI}}{\rightleftharpoons} & Ag^+ & +I^- \\
t=0 & & & 0 & 0 \\
t=\infty & & & [Ag^+] & [I^-]
\end{array}
$$

$$
\left\{
\begin{array}{rcll}
K & = & \dfrac{[\,[Ag\,(CN)_2]^-\,]}{[Ag^+]\left([CN^-]_{t=0} - 2[\,[Ag\,(CN)_2]^-\,]\right)^2} & \\
 & = & \dfrac{[\,[Ag\,(CN)_2]^-\,]}{[Ag^+]\left(C^0_{CN^-} - 2[\,[Ag\,(CN)_2]^-\,]\right)^2} & (1) \\
K_{PS,AgI} & = & [Ag^+][I^-] & \\
 & = & [Ag^+]C_{AgI} & \\
 & = & [Ag^+]\dfrac{n_{AgI}}{V} & \\
 & = & [Ag^+]\dfrac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V} & (2) \\
C_{AgI} = \dfrac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V} & = & [Ag^+] + [\,[Ag\,(CN)_2]^-\,] & (3)
\end{array}
\right.
$$

Dalla (2):

$$
[Ag^+] = \frac{K_{PS,AgI}}{\frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V}}
$$

Sostituendo nella (3):

$$
\frac{K_{PS,AgI}}{\frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V}} + [\,[Ag\,(CN)_2]^-\,] \quad = \quad \frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V}
$$

$$[[Ag\,(CN)_2]^-] \;=\; \frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V} - \frac{K_{PS,AgI}}{\frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V}}$$

Infine, sostituendo nella (1):

$$\begin{aligned} K &= \frac{\frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V} - \frac{K_{PS,AgI}}{\frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V}}}{\frac{K_{PS,AgI}}{\frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V}}\left(C^0_{CN^-} - 2\left(\frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V} - \frac{K_{PS,AgI}}{\frac{\frac{G_{AgI}}{M_{AgI}}}{V}}\right)\right)^2} \\ &= 1.48 \times 10^{15} \end{aligned}$$

Esercizio 5

Una miscela formata da 1.0 mol di HCl e da 0.5 mol di O_2 viene posta a reagire a 400 C ed 1.0 atm. All'equilibrio si sono formate 0.390 mol di Cl_2. Si richiedono le costanti K_P, K_C e K_n della reazione:

$$HCl + O_2 \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O \qquad \text{(non bilanciata)}$$

SVOLGIMENTO

Dati:

n^0_{HCl}	1.0 mol
$n^0_{O_2}$	0.5 mol
T	400 $C = 673\ K$
P	1.0 atm
n_{Cl_2}	0.390 mol

Altri simboli:

n_{HCl}	numero di moli di HCl all'equilibrio
n_{O_2}	numero di moli di O_2 all'equilibrio
n_{H_2O}	numero di moli di H_2O all'equilibrio
n_T	numero totale di moli all'equilibrio
p_{Cl_2}	pressione parziale di Cl_2 all'equilibrio in atm
p_{HCl}	pressione parziale di HCl all'equilibrio in atm
p_{O_2}	pressione parziale di O_2 all'equilibrio in atm
p_{H_2O}	pressione parziale di H_2O all'equilibrio in atm
x_{Cl_2}	frazione molare di Cl_2 all'equilibrio
x_{HCl}	frazione molare di HCl all'equilibrio
x_{O_2}	frazione molare di O_2 all'equilibrio
x_{H_2O}	frazione molare di H_2O all'equilibrio
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

$$
\begin{array}{lllll}
 & 4HCl & +O_2 & \rightleftharpoons & 2Cl_2 & +2H_2O \\
t=0 & n^0_{HCl} & n^0_{O_2} & & 0 & 0 \\
t=\infty & \left(n^0_{HCl}-2n_{Cl_2}\right) & \left(n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n_{Cl_2}\right) & & n_{Cl_2} & n_{Cl_2}
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_n &= \frac{n^2_{Cl_2} n^2_{Cl_2}}{\left(n^0_{HCl}-2n_{Cl_2}\right)^4\left(n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n_{Cl_2}\right)} \\
&= 32.38
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K_P &= \frac{p^2_{Cl_2} p^2_{H_2O}}{p^4_{HCl} p_{O_2}} \\
&= \frac{\left(x_{Cl_2}P\right)^2\left(x_{H_2O}P\right)^2}{\left(x_{HCl}P\right)^4\left(x_{O_2}P\right)} \\
&= \frac{1}{P}\frac{\left(x_{Cl_2}\right)^2\left(x_{H_2O}\right)^2}{\left(x_{HCl}\right)^4\left(x_{O_2}\right)} \\
&= \frac{1}{P}\frac{\left(\frac{n_{Cl_2}}{n_T}\right)^2\left(\frac{n_{H_2O}}{n_T}\right)^2}{\left(\frac{n_{HCl}}{n_T}\right)^4\left(\frac{n_{O_2}}{n_T}\right)} \\
&= \frac{1}{P}\frac{1}{n_T}\frac{\left(n_{Cl_2}\right)^2\left(n_{H_2O}\right)^2}{\left(n_{HCl}\right)^4\left(n_{O_2}\right)} \\
&= \frac{1}{P}\frac{1}{n_T}\frac{\left(n_{Cl_2}\right)^2\left(n_{Cl_2}\right)^2}{\left(n^0_{HCl}-2n_{Cl_2}\right)^4\left(n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n_{Cl_2}\right)} \\
&= \frac{1}{P}\frac{1}{\left(n^0_{HCl}-2n_{Cl_2}+n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n_{Cl_2}+n_{Cl_2}+n_{Cl_2}\right)}\frac{\left(n_{Cl_2}\right)^2\left(n_{Cl_2}\right)^2}{\left(n^0_{HCl}-2n_{Cl_2}\right)^4\left(n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n_{Cl_2}\right)} \\
&= 42.26
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K_C &= \frac{[Cl_2]^2[H_2O]^2}{[HCl]^4[O_2]} \\
&= \frac{\left(\frac{n_{Cl_2}}{V}\right)^2\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{HCl}}{V}\right)^4\left(\frac{n_{O_2}}{V}\right)} \\
&= \frac{1}{V}\frac{\left(n_{Cl_2}\right)^2\left(n_{H_2O}\right)^2}{\left(n_{HCl}\right)^4\left(n_{O_2}\right)} \\
&= \frac{1}{V}\frac{\left(n_{Cl_2}\right)^2\left(n_{Cl_2}\right)^2}{\left(n^0_{HCl}-2n_{Cl_2}\right)^4\left(n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n_{Cl_2}\right)} \\
&= \frac{1}{\frac{n_T RT}{P}}\frac{\left(n_{Cl_2}\right)^2\left(n_{Cl_2}\right)^2}{\left(n^0_{HCl}-2n_{Cl_2}\right)^4\left(n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n_{Cl_2}\right)} \\
&= \frac{1}{\frac{\left(n^0_{HCl}-2n_{Cl_2}+n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n_{Cl_2}+n_{Cl_2}+n_{Cl_2}\right)RT}{P}}\frac{\left(n_{Cl_2}\right)^2\left(n_{Cl_2}\right)^2}{\left(n^0_{HCl}-2n_{Cl_2}\right)^4\left(n^0_{O_2}-\frac{1}{2}n_{Cl_2}\right)} \\
&= 2331.89
\end{aligned}
$$

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione straordinaria di dicembre – a.a. 1995-1996

Esercizio 1

Per depositare sotto forma metallica gli ioni Ag^+ contenuti in 250 ml di una soluzione satura a 25 C di cromato d'argento (Ag_2CrO_4), e' necessario il passaggio di una corrente di 0.075 A per 1 minuto e 24 secondi. Calcolare la solubilita' in g/l del cromato d'argento in una soluzione 0.1 M di cromato di potassio a 25 C.

SVOLGIMENTO

Dati:

V_0	$250\ ml = 0.25\ l$
T	$25\ C$
i	$0.075\ A$
t	$1'\ \ 24'' = 84\ s$
$C^0_{K_2CrO_4}$	$0.1\ M$

Altri simboli:

S	solubilita' in g/l
V	volume della soluzione di K_2CrO_4 in l
n_{Ag^+}	numero di moli di ioni Ag^+
$n_{Ag_2CrO_4}$	numero di moli di Ag_2CrO_4
n_{el}	numero di moli di elettroni
F	costante di Faraday: 96500 C/mol
Q	carica elettrica in C
$G_{Ag_2CrO_4}$	peso di Ag_2CrO_4 in g
$M_{Ag_2CrO_4}$	peso molecolare di Ag_2CrO_4: 331.732 g/mol
K_{PS,Ag_2CrO_4}	prodotto di solubilita' di Ag_2CrO_4

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{G_{Ag_2CrO_4}}{V} \\ &= \frac{n_{Ag_2CrO_4}M_{Ag_2CrO_4}}{V} \\ &= \frac{\frac{1}{2}n_{Ag^+}M_{Ag_2CrO_4}}{V} \\ &= \frac{1}{2}[Ag^+]M_{Ag_2CrO_4} \qquad (1) \end{aligned}$$

Per trovare $[Ag^+]$:

$$
\begin{array}{llll}
 & Ag_2CrO_4 & \overset{K_{PS,Ag_2CrO_4}}{\rightleftharpoons} & 2Ag^+ \quad +CrO_4^{2-} \\
t=0 & & & 0 \quad [CrO_4^{2-}]_{t=0} \\
t=\infty & & & [Ag^+] \quad [CrO_4^{2-}]_{t=0} + \frac{1}{2}[Ag^+]
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_{PS,Ag_2CrO_4} &= [Ag^+]^2 \left([CrO_4^{2-}]_{t=0} + \frac{1}{2}[Ag^+] \right) \\
&= [Ag^+]^2 \left(C^0_{K_2CrO_4} + \frac{1}{2}[Ag^+] \right) \qquad (2)
\end{aligned}
$$

Per trovare K_{PS,Ag_2CrO_4} si usano i dati relativi all'elettrolisi della soluzione satura:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$$

$$
\begin{aligned}
K_{PS,Ag_2CrO_4} &= [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] \\
&= [Ag^+]^2 \left(\frac{1}{2}[Ag^+] \right) \\
&= \frac{1}{2}[Ag^+]^3 \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{n_{Ag^+}}{V_0} \right)^3 \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{n_{el}}{V_0} \right)^3 \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{\frac{Q}{F}}{V_0} \right)^3 \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{\frac{it}{F}}{V_0} \right)^3
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (2):

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\frac{it}{F}}{V_0} \right)^3 = [Ag^+]^2 \left(C^0_{K_2CrO_4} + \frac{1}{2}[Ag^+] \right)$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K_{PS,Ag_2CrO_4} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\frac{it}{F}}{V_0} \right)^3 \to 0 \\
&\Rightarrow \; C^0_{K_2CrO_4} + \frac{1}{2}[Ag^+] \approx C^0_{K_2CrO_4}
\end{aligned}
$$

Quindi:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\left(\frac{\frac{it}{F}}{V_0}\right)^3 &\approx [Ag^+]^2 C^0_{K_2CrO_4} \\
[Ag^+]^2 &\approx \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{\frac{it}{F}}{V_0}\right)^3}{C^0_{K_2CrO_4}} \\
[Ag^+] &\approx \sqrt{\frac{\frac{1}{2}\left(\frac{\frac{it}{F}}{V_0}\right)^3}{C^0_{K_2CrO_4}}}
\end{aligned}$$

Sostituendo nella (1):

$$\begin{aligned}
S &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\frac{1}{2}\left(\frac{\frac{it}{F}}{V_0}\right)^3}{C^0_{K_2CrO_4}}} M_{Ag_2CrO_4} \\
&= 1.57 \times 10^{-3}\ g/l
\end{aligned}$$

Esercizio 2

Il borace ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) reagisce con l'acido cloridrico per dare cloruro di sodio, acido borico ed acqua.

a. scrivere l'equazione di reazione completa e bilanciata

b. calcolare i grammi di HCl che reagiscono con la quantita' di borace corrispondente a 5.0 g di boro

c. calcolare la quantita' di acido borico che si ottiene facendo reagire 80.0 g di borace con 80.0 ml di acido cloridrico al 23 %, densita' 1.11 g/ml

SVOLGIMENTO

Dati:

G_B	5.0 g
$G_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}$	80.0 g
V_{HCl}	80.0 ml
$(\%)_{HCl}$	23
d_{HCl}	1.11 g/ml

Altri simboli:

G_{HCl}	peso di HCl in g
n_{HCl}	numero di moli di HCl
M_{HCl}	peso molecolare di HCl: 36.45 g/mol
$n_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}$	numero di moli di $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$
n_B	numero di moli di B
M_B	peso atomico di B: 10.811 g/mol
$G_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}$	peso di $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ in g
$M_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}$	peso molecolare di $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$: 381.244 g/mol
$G_{H_3BO_3}$	peso di H_3BO_3 in g
$M_{H_3BO_3}$	peso molecolare di H_3BO_3: 61.81 g/mol
G_{sol}	peso di soluzione in g

(a)

$$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O + 2HCl \rightleftharpoons 2NaCl + 4H_3BO_3 + 5H_2O$$

(b)

$$\begin{aligned} G_{HCl} &= M_{HCl}n_{HCl} \\ &= M_{HCl}\left(2n_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}\right) \\ &= M_{HCl}\left(2\left(\frac{1}{4}n_B\right)\right) \\ &= M_{HCl}\left(2\left(\frac{1}{4}\frac{G_B}{M_B}\right)\right) \\ &= 8.43\ g \end{aligned}$$

(c)

$$\begin{aligned} G_{H_3BO_3} &= M_{H_3BO_3}n_{H_3BO_3} \\ &= M_{H_3BO_3}\times\begin{cases} 4n_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O} & \text{se } \frac{n_{HCl}}{n_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}} \geq 2 \\ 2n_{HCl} & \text{se } \frac{n_{HCl}}{n_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}} \leq 2 \end{cases} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{n_{HCl}}{n_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}} &= \frac{\frac{G_{HCl}}{M_{HCl}}}{\frac{G_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}}{M_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}}} \\ &= \frac{\frac{(\%)_{HCl}10^{-2}G_{sol}}{M_{HCl}}}{\frac{G_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}}{M_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}}} \\ &= \frac{\frac{(\%)_{HCl}10^{-2}V_{HCl}d_{HCl}}{M_{HCl}}}{\frac{G_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}}{M_{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}}} > 2 \end{aligned}$$

Quindi:

$$
\begin{aligned}
G_{H_3BO_3} &= M_{H_3BO_3} 4 n_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} \\
&= M_{H_3BO_3} 4 \left(\frac{G_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}}{M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}} \right) \\
&= 51.88\ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Per completa ossidazione di 1.0 g di un composto contenente solo C, H e S, si ottengono 3.163 l di CO_2, misurati a 315 $torr$ e 20 C. Lo zolfo presente in 5.0 g del composto e' trasformato in SO_2, per ossidare il quale ad H_2SO_4 occorrono 151.7 ml di una soluzione 0.120 M di $KMnO_4$ in ambiente acido. Calcolare la formula minima.

SVOLGIMENTO

Dati:

G_1	$1.0\ g$
V	$3.163\ l$
P	$315\ torr = 315/760\ atm$
T	$20\ C = 293\ K$
G_2	$5.0\ g$
V_{KMnO_4}	$151.7\ ml = 0.1517\ l$
$C^0_{KMnO_4}$	$0.12\ M$

Altri simboli:

n_1	numero di moli del composto nel primo esperimento
n_2	numero di moli del composto nel secondo esperimento
R	costante dei gas: $0.082\ (l\, atm)/(mol\, K)$
n_{CO_2}	numero di moli di CO_2
n_{SO_2}	numero di moli di SO_2
$n_{MnO_4^-}$	numero di moli di MnO_4^-
n_H	numero di moli di H
M	peso molecolare del composto incognito
G_C	peso di C in g
G_H	peso di H in g
G_S	peso di S in g
M_C	peso atomico di C: $12\ g/mol$
M_H	peso atomico di H: $1.0\ g/mol$
M_S	peso atomico di S: $32\ g/mol$

$$
\begin{aligned}
n_1 C_x H_y S_z + O_2 &\rightarrow n_1 x CO_2 + \frac{n_1 y}{2} H_2O + (n_1 z SO_2) \\
n_2 C_x H_y S_z + O_2 &\rightarrow \left(n_2 x CO_2 + \frac{n_2 y}{2} H_2O \right) + n_2 z SO_2 \\
2MnO_4^- + 5SO_2 + 2H_2O + 6H^+ &\rightleftharpoons 5H_2SO_4 + 2Mn^{2+}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
n_1 x &= n_{CO_2} \\
&= \frac{PV}{RT} \\
n_2 z &= n_{SO_2} \\
&= \frac{5}{2} n_{MnO_4^-} \\
&= \frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4} \\
n_1 y &= n_H \\
&= \frac{G_H}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - (G_C + G_S)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - (n_1 x M_C + n_1 z M_S)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + \frac{n_1}{n_2} n_2 z M_S\right)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + \frac{\frac{G_1}{M}}{\frac{G_2}{M}} n_2 z M_S\right)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + \frac{G_1}{G_2} n_2 z M_S\right)}{M_H} \\
&= \frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + \frac{G_1}{G_2} \left(\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}\right) M_S\right)}{M_H}
\end{aligned}
$$

Da quanto sopra si ricava:

$$
\begin{aligned}
\frac{y}{x} &= \frac{\frac{G_1 - \left(\frac{PV}{RT} M_C + \frac{G_1}{G_2} \left(\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}\right) M_S\right)}{M_H}}{\frac{PV}{RT}} \\
&= 0.9888 \\
\frac{z}{x} &= \frac{n_1}{n_2} \frac{\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}}{\frac{PV}{RT}} \\
&= \frac{\frac{G_1}{M}}{\frac{G_2}{M}} \frac{\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}}{\frac{PV}{RT}} \\
&= \frac{G_1}{G_2} \frac{\frac{5}{2} C^0_{KMnO_4} V_{KMnO_4}}{\frac{PV}{RT}} \\
&= 0.1668
\end{aligned}
$$

$$
CH_{0.9888} S_{0.1668} \equiv C_6 H_6 S
$$

Esercizio 4

A pressione atmosferica e a 2000 K l'anidride carbonica si dissocia per l'1.55 % in ossido di carbonio ed ossigeno molecolare.
Scrivere la reazione di decomposizione e calcolare, all'equilibrio, le pressioni parziali dei costituenti la miscela, la K_P e la K_C.

SVOLGIMENTO

Dati:

P	1.0 atm
T	2000 K
%	1.55

Altri simboli:

x_{CO_2}	frazione molare di CO_2
n_{CO_2}	numero di moli di CO_2
n_T	numero di moli totale
x_{CO}	frazione molare di CO
n_{CO}	numero di moli di CO
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$
V	volume del sistema in l

$$
\begin{array}{llll}
 & CO_2 & \rightleftharpoons CO & +\frac{1}{2}O_2 \\
t=0 & n^0_{CO_2} & 0 & 0 \\
t=\infty & n^0_{CO_2}-\frac{\%}{100}n^0_{CO_2} & \frac{\%}{100}n^0_{CO_2} & \frac{1}{2}\frac{\%}{100}n^0_{CO_2}
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
p_{CO_2} &= Px_{CO_2} \\
&= P\frac{n_{CO_2}}{n_T} \\
&= P\frac{n^0_{CO_2}-\frac{\%}{100}n^0_{CO_2}}{n^0_{CO_2}-\frac{\%}{100}n^0_{CO_2}+\frac{\%}{100}n^0_{CO_2}+\frac{1}{2}\frac{\%}{100}n^0_{CO_2}} \\
&= P\frac{1-\frac{\%}{100}}{1-\frac{\%}{100}+\frac{\%}{100}+\frac{1}{2}\frac{\%}{100}} \\
&= 0.977\,atm \\
p_{CO} &= Px_{CO} \\
&= P\frac{n_{CO}}{n_T} \\
&= P\frac{\frac{\%}{100}n^0_{CO_2}}{n^0_{CO_2}-\frac{\%}{100}n^0_{CO_2}+\frac{\%}{100}n^0_{CO_2}+\frac{1}{2}\frac{\%}{100}n^0_{CO_2}} \\
&= P\frac{\frac{\%}{100}}{1-\frac{\%}{100}+\frac{\%}{100}+\frac{1}{2}\frac{\%}{100}} \\
&= 0.0154\,atm \\
p_{O_2} &= P-(p_{CO_2}+p_{CO}) \\
&= 0.0077\,atm
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K_P &= \frac{p_{CO}\sqrt{p_{O_2}}}{p_{CO_2}} \\
&= 0.00138 \\
K_C &= \frac{[CO]\sqrt{[O_2]}}{[CO_2]} \\
&= \frac{\frac{n_{CO}}{V}\sqrt{\frac{n_{O_2}}{V}}}{\frac{n_{CO_2}}{V}} \\
&= \frac{\frac{p_{CO}}{RT}\sqrt{\frac{p_{O_2}}{RT}}}{\frac{p_{CO_2}}{RT}} \\
&= \frac{\sqrt{\frac{1}{RT}}p_{CO}\sqrt{p_{O_2}}}{p_{CO_2}} \\
&= \sqrt{\frac{1}{RT}}K_P \\
&= 1.08 \times 10^{-4}
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Una soluzione tampone viene preparata mescolando 750 ml di NH_3 0.5 M con 1.5 l di NH_4Cl 0.26 M e addizionando acqua fino ad un volume finale di 2.5 l. Calcolare il pH della soluzione tampone e le variazioni di pH ($\Delta(pH)$) che si producono quando a 0.5 l di tale soluzione vengono addizionati:

a. 10 ml di $NaOH$ 0.5 M

b. 10 ml di HCl 0.5 M

$K_{NH_3} = 1.79 \times 10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{NH_3}	$750\,ml = 0.75\,l$
$C^0_{NH_3}$	$0.5\,M$
V_{NH_4Cl}	$1.5\,l$
$C^0_{NH_4Cl}$	$0.26\,M$
V_T	$2.5\,l$
V	$0.5\,l$
V_{NaOH}	$10\,ml = 0.01\,l$
C^0_{NaOH}	$0.5\,M$
V_{HCl}	$10\,ml = 0.01\,l$
C^0_{HCl}	$0.5\,M$
K_{NH_3}	1.79×10^{-5}

Altri simboli:

K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}
pH_0	pH della soluzione iniziale

Calcolo del pH iniziale

$$\begin{array}{llllll} & NH_3 & +H_2O & \overset{K_{NH_3}}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ & +OH^- \\ t=0 & [NH_3]_{t=0} & & & [NH_4^+]_{t=0} & \approx 0 \\ t=\infty & ([NH_3]_{t=0} - [OH^-]) & & & \left([NH_4^+]_{t=0} + [OH^-]\right) & [OH^-] \end{array}$$

$$K_{NH_3} = \frac{\left([NH_4^+]_{t=0} + [OH^-]\right)[OH^-]}{([NH_3]_{t=0} - [OH^-])}$$

NOTA:

$$\left.\begin{array}{l} K_{NH_3} \to 0 \\ [NH_4^+]_{t=0} > 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{rcl} [OH^-] & \approx & 0 \\ [NH_3]_{t=0} - [OH^-] & \approx & [NH_3]_{t=0} \\ [NH_4^+]_{t=0} + [OH^-] & \approx & [NH_4^+]_{t=0} \end{array}$$

Quindi:

$$\begin{array}{rcl} K_{NH_3} & \approx & \frac{[NH_4^+]_{t=0}[OH^-]}{[NH_3]_{t=0}} \\ [OH^-] & \approx & K_{NH_3}\frac{[NH_3]_{t=0}}{[NH_4^+]_{t=0}} \\ \frac{K_w}{[H^+]} & \approx & K_{NH_3}\frac{[NH_3]_{t=0}}{[NH_4^+]_{t=0}} \\ \frac{[H^+]}{K_w} & \approx & \frac{1}{K_{NH_3}}\frac{[NH_4^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \\ [H^+] & \approx & \frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{[NH_4^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \\ 10^{-pH_0} & \approx & \frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{[NH_4^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \\ -pH_0 & \approx & \log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{[NH_4^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}}\right) \\ pH_0 & \approx & -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{[NH_4^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}}\right) \\ & = & -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{\frac{C^0_{NH_4Cl}V_{NH_4Cl}}{V_T}}{\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V_T}}\right) \\ & = & 9.236 \end{array}$$

(a)

$$\begin{array}{llll} & NH_4^+ & +OH^- \quad \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_3 \qquad +H_2O \\ t=0 & [NH_4^+]_{t=0} & [OH^-]_{t=0} & [NH_3]_{t=0} \\ t=\infty & [NH_4^+]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) & [OH^-] & [NH_3]_{t=0} + ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) \end{array}$$

$$K = \frac{[NH_3]_{t=0} + ([OH^-]_{t=0} - [OH^-])}{[OH^-]\left([NH_4^+]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-])\right)}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[NH_3]}{[NH_4^+][OH^-]} \\ &= \frac{1}{K_{NH_3}} \to \infty \\ K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\ &\Rightarrow [OH^-] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[OH^-]_{t=0}}{[NH_4^+]_{t=0}} \le 1 \\ [OH^-]_{t=0} - [NH_4^+]_{t=0} & \text{se } \frac{[OH^-]_{t=0}}{[NH_4^+]_{t=0}} \ge 1 \end{cases} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{[OH^-]_{t=0}}{[NH_4^+]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V+V_{NaOH}}}{\frac{\frac{C^0_{NH_4Cl}V_{NH_4Cl}}{V_T}V}{V+V_{NaOH}}} < 1 \\ &\Rightarrow [OH^-] \approx 0 \\ &\quad [OH^-]_{t=0} - [OH^-] \approx [OH^-]_{t=0} \\ &\quad [NH_4^+]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) \approx [NH_4^+]_{t=0} - [OH^-]_{t=0} \\ &\quad [NH_3]_{t=0} + \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) \approx [NH_3]_{t=0} + [OH^-]_{t=0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K = \frac{1}{K_{NH_3}} &\approx \frac{([NH_3]_{t=0} + [OH^-]_{t=0})}{[OH^-]\left([NH_4^+]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)} \\ [OH^-] &\approx K_{NH_3}\frac{([NH_3]_{t=0} + [OH^-]_{t=0})}{\left([NH_4^+]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)} \\ \frac{K_w}{[H^+]} &\approx K_{NH_3}\frac{([NH_3]_{t=0} + [OH^-]_{t=0})}{\left([NH_4^+]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)} \\ \frac{[H^+]}{K_w} &\approx \frac{1}{K_{NH_3}}\frac{\left([NH_4^+]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{([NH_3]_{t=0} + [OH^-]_{t=0})} \\ [H^+] &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{\left([NH_4^+]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{([NH_3]_{t=0} + [OH^-]_{t=0})} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
10^{-pH} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\left([NH_4^+]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{\left([NH_3]_{t=0} + [OH^-]_{t=0}\right)} \\
-pH &\approx \log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\left([NH_4^+]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{\left([NH_3]_{t=0} + [OH^-]_{t=0}\right)}\right) \\
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\left([NH_4^+]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{\left([NH_3]_{t=0} + [OH^-]_{t=0}\right)}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\left(\left(\frac{\frac{C^0_{NH_4Cl}V_{NH_4Cl}}{V_T}V}{V+V_{NaOH}}\right) - \left(\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V+V_{NaOH}}\right)\right)}{\left(\left(\frac{\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V_T}V}{V+V_{NaOH}}\right) + \left(\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V+V_{NaOH}}\right)\right)}\right) \\
\Delta(pH) &= pH - pH_0 \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\left(\left(\frac{\frac{C^0_{NH_4Cl}V_{NH_4Cl}}{V_T}V}{V+V_{NaOH}}\right) - \left(\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V+V_{NaOH}}\right)\right)}{\left(\left(\frac{\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V_T}V}{V+V_{NaOH}}\right) + \left(\frac{C^0_{NaOH}V_{NaOH}}{V+V_{NaOH}}\right)\right)}\right) - pH_0 \\
&= 5.68 \times 10^{-2}
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{array}{lllll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & & [NH_4^+]_{t=0} \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & & [NH_4^+]_{t=0} + ([H^+]_{t=0} - [H^+])
\end{array}
$$

$$
K = \frac{[NH_4^+]_{t=0} + ([H^+]_{t=0} - [H^+])}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty \\
K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \le 1 \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \ge 1 \end{cases}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}}{\frac{\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V_T}V}{V+V_{HCl}}} < 1 \\
&\Rightarrow [H^+] \approx 0 \\
&\quad [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
&\quad [NH_3]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0} \\
&\quad [NH_4^+]_{t=0} + \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [NH_4^+]_{t=0} + [H^+]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[NH_4^+]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{[H^+]\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)} \\
[H^+] &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[NH_4^+]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)} \\
10^{-pH} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[NH_4^+]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)} \\
-pH &\approx \log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[NH_4^+]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)}\right) \\
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[NH_4^+]_{t=0} + [H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\left(\frac{\frac{C^0_{NH_4Cl}V_{NH_4Cl}}{V_T}V}{V+V_{NaOH}}\right) + \left(\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}\right)}{\left(\left(\frac{\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V_T}V}{V+V_{HCl}}\right) - \left(\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}\right)\right)}\right) \\
\Delta(pH) &= pH - pH_0 \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\left(\frac{\frac{C^0_{NH_4Cl}V_{NH_4Cl}}{V_T}V}{V+V_{NaOH}}\right) + \left(\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}\right)}{\left(\left(\frac{\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V_T}V}{V+V_{HCl}}\right) - \left(\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V+V_{HCl}}\right)\right)}\right) - pH_0 \\
&= -5.69 \times 10^{-2}
\end{aligned}
$$

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione straordinaria di febbraio – a.a. 1995-1996

Esercizio 1

Trovare il pH delle soluzioni preparate come segue:

a. 10 ml di $NaOH$ 5.0×10^{-2} M aggiunti a 10 ml di HCN 0.1 M

b. 20 ml di $NaOH$ 5.0×10^{-2} M aggiunti a 10 ml di HCN 0.1 M

c. 30 ml di $NaOH$ 5.0×10^{-2} M aggiunti a 10 ml di HCN 0.1 M

$K_{HCN} = 4.0 \times 10^{-10}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{HCN}	$10\, ml = 0.030\, l$
C^0_{HCN}	$0.1\, N$
$V_{1,NaOH}$	$10\, ml = 0.010\, l$
$V_{2,NaOH}$	$20\, ml = 0.020\, l$
$V_{3,NaOH}$	$30\, ml = 0.030\, l$
C^0_{NaOH}	$0.05\, N$
K_{HCN}	4.0×10^{-10}

Altri simboli:

K_w costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

(a)

$$\begin{array}{lllll} & HCN & +OH^- & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CN^- & +H_2O \\ t=0 & [HCN]_{t=0} & [OH^-]_{t=0} & & 0 & \\ t=\infty & [HCN]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) & [OH^-] & & [OH^-]_{t=0} - [OH^-] & \end{array}$$

$$K = \frac{[OH^-]_{t=0} - [OH^-]}{([HCN]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]))\,[OH^-]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[CN^-]}{[HCN][OH^-]} \\ &= \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN][OH^-][H^+]} \\ &= \frac{K_{HCN}}{K_w} \to \infty \end{aligned}$$

$$K \to \infty \quad \Rightarrow \quad \text{la reazione si puo' considerare completa}$$

$$\Rightarrow \quad [OH^-] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[OH^-]_{t=0}}{[HCN]_{t=0}} \leq 1 \\ [OH^-]_{t=0} - [HCN]_{t=0} & \text{se } \frac{[OH^-]_{t=0}}{[HCN]_{t=0}} \geq 1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\frac{[OH^-]_{t=0}}{[HCN]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{NaOH}V_{1,NaOH}}{V_{HCN}+V_{1,NaOH}}}{\frac{C^0_{HCN}V_{HCN}}{V_{HCN}+V_{1,NaOH}}} < 1 \\
&\Rightarrow \quad [OH^-] \approx 0 \\
& \quad [OH^-]_{t=0} - [OH^-] \approx [OH^-]_{t=0} \\
& \quad [HCN]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) \approx [HCN]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K = \frac{K_{HCN}}{K_w} &\approx \frac{[OH^-]_{t=0}}{\left([HCN]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)[OH^-]} \\
[OH^-] &\approx \frac{K_w}{K_{HCN}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{\left([HCN]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)} \\
\frac{K_w}{[H^+]} &\approx \frac{K_w}{K_{HCN}} \frac{[OH^-]_{t=0}}{\left([HCN]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)} \\
\frac{[H^+]}{K_w} &\approx \frac{K_{HCN}}{K_w} \frac{\left([HCN]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{[OH^-]_{t=0}} \\
[H^+] &\approx K_{HCN} \frac{\left([HCN]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{[OH^-]_{t=0}} \\
10^{-pH} &\approx K_{HCN} \frac{\left([HCN]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{[OH^-]_{t=0}} \\
-pH &\approx \log\left(K_{HCN} \frac{\left([HCN]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{[OH^-]_{t=0}}\right) \\
pH &\approx -\log\left(K_{HCN} \frac{\left([HCN]_{t=0} - [OH^-]_{t=0}\right)}{[OH^-]_{t=0}}\right) \\
&= -\log\left(K_{HCN} \frac{\left(\frac{C^0_{HCN}V_{HCN}}{V_{HCN}+V_{1,NaOH}} - \frac{C^0_{NaOH}V_{1,NaOH}}{V_{HCN}+V_{1,NaOH}}\right)}{\frac{C^0_{NaOH}V_{1,NaOH}}{V_{HCN}+V_{1,NaOH}}}\right) \\
&= 9.40
\end{aligned}$$

(b)

$$\begin{array}{llllll}
 & HCN & +OH^- & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CN^- & +H_2O \\
t=0 & [HCN]_{t=0} & [OH^-]_{t=0} & & 0 & \\
t=\infty & [HCN]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-]) & [OH^-] & & [OH^-]_{t=0} - [OH^-] &
\end{array}$$

$$K = \frac{[OH^-]_{t=0} - [OH^-]}{\left([HCN]_{t=0} - ([OH^-]_{t=0} - [OH^-])\right)[OH^-]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[CN^-]}{[HCN][OH^-]} \\
&= \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN][OH^-][H^+]}
\end{aligned}$$

$$
\begin{array}{rcl}
 & = & \dfrac{K_{HCN}}{K_w} \to \infty \\
K \to \infty & \Rightarrow & \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
 & \Rightarrow & [OH^-] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[OH^-]_{t=0}}{[HCN]_{t=0}} \leq 1 \\ [OH^-]_{t=0} - [HCN]_{t=0} & \text{se } \frac{[OH^-]_{t=0}}{[HCN]_{t=0}} \geq 1 \end{cases}
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{rcl}
\dfrac{[OH^-]_{t=0}}{[HCN]_{t=0}} & = & \dfrac{\frac{C^0_{NaOH} V_{2,NaOH}}{V_{HCN}+V_{2,NaOH}}}{\frac{C^0_{HCN} V_{HCN}}{V_{HCN}+V_{2,NaOH}}} = 1 \\
 & \Rightarrow & [OH^-] \approx 0 \\
 & & [OH^-]_{t=0} - [OH^-] \approx [OH^-]_{t=0} \\
 & & [HCN]_{t=0} - \left([OH^-]_{t=0} - [OH^-]\right) = [OH^-]
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{rcl}
K = \dfrac{K_{HCN}}{K_w} & \approx & \dfrac{[OH^-]_{t=0}}{\left([OH^-]\right)^2} \\
\left([OH^-]\right)^2 & \approx & \dfrac{K_w}{K_{HCN}} [OH^-]_{t=0} \\
[OH^-] & \approx & \sqrt{\dfrac{K_w}{K_{HCN}} [OH^-]_{t=0}} \\
\dfrac{K_w}{[H^+]} & \approx & \sqrt{\dfrac{K_w}{K_{HCN}} [OH^-]_{t=0}} \\
\dfrac{[H^+]}{K_w} & \approx & \dfrac{1}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{HCN}} [OH^-]_{t=0}}} \\
[H^+] & \approx & K_w \dfrac{1}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{HCN}} [OH^-]_{t=0}}} \\
10^{-pH} & \approx & K_w \dfrac{1}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{HCN}} [OH^-]_{t=0}}} \\
-pH & \approx & \log\left(K_w \dfrac{1}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{HCN}} [OH^-]_{t=0}}}\right) \\
pH & \approx & -\log\left(K_w \dfrac{1}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{HCN}} [OH^-]_{t=0}}}\right) \\
 & = & -\log\left(K_w \dfrac{1}{\sqrt{\frac{K_w}{K_{HCN}} \frac{C^0_{NaOH} V_{2,NaOH}}{V_{HCN}+V_{2,NaOH}}}}\right) \\
 & = & 10.96
\end{array}
$$

(c)

$$\begin{array}{llllll}
 & HCN & +OH^- & \overset{K}{\rightleftharpoons} & CN^- & +H_2O \\
t=0 & [HCN]_{t=0} & [OH^-]_{t=0} & & 0 & \\
t=\infty & [HCN]_{t=0}-([OH^-]_{t=0}-[OH^-]) & [OH^-] & & [OH^-]_{t=0}-[OH^-] &
\end{array}$$

$$K=\frac{[OH^-]_{t=0}-[OH^-]}{([HCN]_{t=0}-([OH^-]_{t=0}-[OH^-]))\,[OH^-]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[CN^-]}{[HCN][OH^-]} \\
&= \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN][OH^-][H^+]} \\
&= \frac{K_{HCN}}{K_w} \to \infty
\end{aligned}$$

$K \to \infty \quad \Rightarrow \quad$ la reazione si puo' considerare completa

$$\Rightarrow \quad [OH^-] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[OH^-]_{t=0}}{[HCN]_{t=0}} \leq 1 \\ [OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0} & \text{se } \frac{[OH^-]_{t=0}}{[HCN]_{t=0}} \geq 1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\frac{[OH^-]_{t=0}}{[HCN]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{NaOH}V_{3,NaOH}}{V_{HCN}+V_{3,NaOH}}}{\frac{C^0_{HCN}V_{HCN}}{V_{HCN}+V_{3,NaOH}}} > 1 \\
&\Rightarrow \quad [OH^-] \approx [OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0} \\
& [OH^-]_{t=0}-[OH^-] \approx [HCN]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K=\frac{K_{HCN}}{K_w} &\approx \frac{[HCN]_{t=0}}{([HCN]_{t=0}-([OH^-]_{t=0}-[OH^-]))\,([OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0})} \\
&\big([HCN]_{t=0}-\big([OH^-]_{t=0}-[OH^-]\big)\big) \approx \\
&\qquad \frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{[HCN]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0}} \\
&[HCN]_{t=0}-[OH^-]_{t=0}+[OH^-] \approx \\
&\qquad \frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{[HCN]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0}} \\
[OH^-] &\approx \frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{[HCN]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0}}-\big([HCN]_{t=0}-[OH^-]_{t=0}\big) \\
\frac{K_w}{[H^+]} &\approx \frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{[HCN]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0}}-\big([HCN]_{t=0}-[OH^-]_{t=0}\big) \\
\frac{[H^+]}{K_w} &\approx \frac{1}{\frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{[HCN]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0}}-([HCN]_{t=0}-[OH^-]_{t=0})}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
[H^+] &\approx \frac{K_w}{\frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{[HCN]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0}}-([HCN]_{t=0}-[OH^-]_{t=0})}\\
10^{-pH} &\approx \frac{K_w}{\frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{[HCN]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0}}-([HCN]_{t=0}-[OH^-]_{t=0})}\\
-pH &\approx \log\left(\frac{K_w}{\frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{[HCN]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0}}-([HCN]_{t=0}-[OH^-]_{t=0})}\right)\\
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{\frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{[HCN]_{t=0}}{[OH^-]_{t=0}-[HCN]_{t=0}}-([HCN]_{t=0}-[OH^-]_{t=0})}\right)\\
&= -\log\left(\frac{K_w}{\frac{K_w}{K_{HCN}}\frac{\frac{C^0_{HCN}V_{HCN}}{V_{HCN}+V_{3,NaOH}}}{\frac{C^0_{NaOH}V_{3,NaOH}}{V_{HCN}+V_{3,NaOH}}-\frac{C^0_{HCN}V_{HCN}}{V_{HCN}+V_{3,NaOH}}}-\left(\frac{C^0_{HCN}V_{HCN}}{V_{HCN}+V_{3,NaOH}}-\frac{C^0_{NaOH}V_{3,NaOH}}{V_{HCN}+V_{3,NaOH}}\right)}\right)\\
&= 12.10
\end{aligned}
$$

Esercizio 2

In un recipiente del volume di 1.5 l, contenente inizialmente un gas inerte (He) alla pressione di 730 $torr$ ed a 25 C, si introducono 0.25 mol di PCl_5 e si scalda a 3000 K. Quando la reazione gassosa omogenea:

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

raggiunge l'equilibrio, la pressione totale del recipiente e' di 74.14 atm.
Calcolare la K_C della reazione.

SVOLGIMENTO

Dati:

V	1.5 l
P_{He}	730 $torr = 730/760\ atm$
T_{He}	25 $C = 298\ K$
$n^0_{PCl_5}$	0.25 mol
T	3000 K
P	74.14 atm

Altri simboli:

n_{PCl_3}	numero di moli di PCl_3 all'equilibrio
n_{He}	numero di moli di He
n_T	numero totale di moli all'equilibrio
R	costante dei gas: 0.082 $(l\,atm)/(mol\,K)$

$$
\begin{array}{llcll}
 & PCl_5 & \overset{K_C}{\rightleftharpoons} & PCl_3 & +Cl_2 \\
t=0 & n^0_{PCl_5} & & 0 & 0 \\
t=\infty & n^0_{PCl_5}-n_{PCl_3} & & n_{PCl_3} & n_{PCl_3}
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_C &= \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} \\
&= \frac{\frac{n_{PCl_3}}{V}\frac{n_{PCl_3}}{V}}{\frac{n^0_{PCl_5}-n_{PCl_3}}{V}} \\
&= \frac{1}{V}\frac{\left(n_{PCl_3}\right)^2}{\left(n^0_{PCl_5}-n_{PCl_3}\right)} \qquad (1)
\end{aligned}
$$

Per trovare n_{PCl_3}:

$$
\begin{aligned}
PV &= n_T RT \\
&= \left(n_{He}+\left(\left(n^0_{PCl_5}-n_{PCl_3}\right)+n_{PCl_3}+n_{PCl_3}\right)\right)RT \\
&= \left(n_{He}+n^0_{PCl_5}+n_{PCl_3}\right)RT \\
n_{He}+n^0_{PCl_5}+n_{PCl_3} &= \frac{PV}{RT} \\
n_{PCl_3} &= \frac{PV}{RT}-\left(n_{He}+n^0_{PCl_5}\right) \\
&= \frac{PV}{RT}-\left(\frac{P_{He}V}{RT_{He}}+n^0_{PCl_5}\right)
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (1):

$$
\begin{aligned}
K_C &= \frac{1}{V}\frac{\left(\frac{PV}{RT}-\left(\frac{P_{He}V}{RT_{He}}+n^0_{PCl_5}\right)\right)^2}{n^0_{PCl_5}-\left(\frac{PV}{RT}-\left(\frac{P_{He}V}{RT_{He}}+n^0_{PCl_5}\right)\right)} \\
&= 0.1277
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Una sostanza contiene C, H, N, O, e S. Per combustione di un grammo esatto, in presenza di ossigeno, si ottengono 0.435 g di acqua, 2.55 l di CO_2 (misurati a 250 $torr$ e 25 C) e 41.8 ml di N_2 (misurati a 740 $torr$ e 15 C). Si forma inoltre acido solforico per neutralizzare il quale sono necessari 62.75 ml di una soluzione contenente 7.38 g di $NaOH$ in 850 ml.
Sciogliendo 10.28 g della sostanza in 400 ml di benzene (densita' 0.780 g/ml, costante ebullioscopica 2.53 $C\ kg/mol$) la soluzione ha un innalzamento del punto di ebollizione di 0.285 C. Calcolare la formula empirica e quella molecolare.

SVOLGIMENTO

Dati:

G_1	$1.0\, g$
G_{H_2O}	$0.435\, g$
V_{CO_2}	$2.55\, l$
P_{CO_2}	$250\, torr = 250/760\, atm$
T_{CO_2}	$25\, C = 298\, K$
V_{N_2}	$41.8\, ml = 0.0418\, l$
P_{N_2}	$740\, torr = 740/760\, atm$
T_{N_2}	$15\, C = 288\, K$
V_{NaOH}	$62.75\, ml = 0.06275\, l$
G_{NaOH}	$7.38\, g$
V^0_{NaOH}	$850\, ml = 0.85\, l$
G_2	$10.28\, g$
$V_{benzene}$	$400\, ml = 0.4\, l$
d	$0.78\, g/ml$
k_{eb}	$2.53\, C\, kg/mol$
ΔT_{eb}	$0.285\, C$

Altri simboli:

n_1	numero di moli del composto nel primo esperimento
M_{H_2O}	peso molecolare di H_2O: $18\, g/mol$
n_{NaOH}	numero di moli di $NaOH$ occorse per la titolazione
C_{NaOH}	concentrazione di $NaOH$ nella soluzione titolante
n^0_{NaOH}	numero di moli di $NaOH$ usate per preparare la soluzione titolante
M_{NaOH}	peso molecolare di $NaOH$: $40\, g/mol$
G_O	peso di O in g
M_C	peso atomico di C: $12\, g/mol$
M_H	peso atomico di H: $1\, g/mol$
M_N	peso atomico di N: $14\, g/mol$
M_O	peso atomico di O: $16\, g/mol$
M_S	peso atomico di S: $32\, g/mol$
R	costante dei gas: $0.082\, (l\, atm)/(mol\, K)$
M	peso molecolare del composto in g/mol
M_{emp}	peso molecolare della formula empirica del composto in g/mol
i	M/M_{emp}
m	molalita' della soluzione in benzene
$G_{benzene}$	peso di benzene in kg
n_2	numero di moli del composto nel secondo esperimento

$$n_1 C_x H_y N_z O_w S_u + O_2 \rightleftharpoons n_1 x CO_2 + n_1 \frac{y}{2} H_2O + n_1 \frac{z}{2} N_2 + n_1 u H_2SO_4$$

$$n_1 x = \frac{P_{CO_2} V_{CO_2}}{R T_{CO_2}}$$

$$n_1 \frac{y}{2} = \frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

$$n_1 y = 2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

$$\begin{aligned} n_1 \frac{z}{2} &= \frac{P_{N_2} V_{N_2}}{RT_{N_2}} \\ n_1 z &= 2\frac{P_{N_2} V_{N_2}}{RT_{N_2}} \end{aligned}$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$\begin{aligned} n_1 u &= \frac{n_{NaOH}}{2} \\ &= \frac{C_{NaOH} V_{NaOH}}{2} \\ &= \frac{\frac{n^0_{NaOH}}{V^0_{NaOH}} V_{NaOH}}{2} \\ &= \frac{\frac{\frac{G_{NaOH}}{M_{NaOH}}}{V^0_{NaOH}} V_{NaOH}}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_1 w &= \frac{G_O}{M_O} \\ &= \frac{1}{M_O}\left(G_1 - (G_C + G_H + G_N + G_S)\right) \\ &= \frac{1}{M_O}\left(G_1 - (n_1 x M_C + n_1 y M_H + n_1 z M_N + n_1 u M_S)\right) \\ &= \frac{1}{M_O}\left(G_1 - \left(\frac{P_{CO_2} V_{CO_2}}{RT_{CO_2}} M_C + 2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}} M_H + 2\frac{P_{N_2} V_{N_2}}{RT_{N_2}} M_N + \frac{\frac{\frac{G_{NaOH}}{M_{NaOH}}}{V^0_{NaOH}} V_{NaOH}}{2} M_S\right)\right) \end{aligned}$$

Da quanto sopra si ricava:

$$\begin{aligned} \frac{n_1 y}{n_1 x} &= \frac{y}{x} \\ &= \frac{2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}}{\frac{P_{CO_2} V_{CO_2}}{RT_{CO_2}}} \\ &= 1.41 \\ \frac{n_1 z}{n_1 x} &= \frac{z}{x} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{2\frac{P_{N_2}V_{N_2}}{RT_{N_2}}}{\frac{P_{CO_2}V_{CO_2}}{RT_{CO_2}}} \\
&= 0.10 \\
\frac{n_1 w}{n_1 x} &= \frac{w}{x} \\
&= \frac{\frac{1}{M_O}\left(G_1 - \left(\frac{P_{CO_2}V_{CO_2}}{RT_{CO_2}}M_C + 2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}M_H + 2\frac{P_{N_2}V_{N_2}}{RT_{N_2}}M_N + \frac{\frac{\frac{G_{NaOH}}{M_{NaOH}}}{V^0_{NaOH}}V_{NaOH}}{2}M_S\right)\right)}{\frac{P_{CO_2}V_{CO_2}}{RT_{CO_2}}} \\
&= 0.50 \\
\frac{n_1 u}{n_1 x} &= \frac{u}{x} \\
&= \frac{\frac{\frac{\frac{G_{NaOH}}{M_{NaOH}}}{V^0_{NaOH}}V_{NaOH}}{2}}{\frac{P_{CO_2}V_{CO_2}}{RT_{CO_2}}} \\
&= 0.20
\end{aligned}
$$

$$CH_{1.41}N_{0.10}O_{0.50}S_{0.20} \equiv C_{10}H_{14}NO_5S_2$$

Per trovare la formula molecolare:

$$
\begin{aligned}
M &= iM_{emp} \\
&= i\left(xM_C + yM_H + zM_N + wM_O + uM_S\right) \\
i &= \frac{M}{\left(xM_C + yM_H + zM_N + wM_O + uM_S\right)} \qquad (1)
\end{aligned}
$$

Per trovare M:

$$
\begin{aligned}
\Delta T_{eb} &= k_{eb} m \\
&= k_{eb}\frac{n_2}{G_{benzene}} \\
&= k_{eb}\frac{\frac{G_2}{M}}{V_{benzene}d} \\
\frac{G_2}{M} &= \frac{\Delta T_{eb}}{k_{eb}}V_{benzene}d \\
\frac{M}{G_2} &= \frac{1}{\frac{\Delta T_{eb}}{k_{eb}}V_{benzene}d} \\
M &= \frac{G_2}{\frac{\Delta T_{eb}}{k_{eb}}V_{benzene}d}
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (1):

$$\begin{aligned} i &= \frac{\frac{G_2}{\frac{\Delta T_{eb}}{k_{eb}} V_{benzene} d}}{(xM_C + yM_H + zM_N + wM_O + uM_S)} \\ &= 1.00 \end{aligned}$$

$$C_{10}H_{14}NO_5S_2$$

Esercizio 4

Calcolare la massima quantita' in g di acetato sodico (CH_3COONa) che si puo' aggiungere a 500 ml di una soluzione 10^{-2} M di Zn^{2+} e contenente 10^{-2} mol di acido acetico, perche' non precipiti $Zn(OH)_2$.
$K_{CH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{PS,Zn(OH)_2} = 1.0 \times 10^{-18}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$500\ ml = 0.5\ l$
$C^0_{Zn^{2+}}$	$10^{-2}\ M$
n_{CH_3COOH}	$10^{-2}\ mol$
K_{CH_3COOH}	1.8×10^{-5}
$K_{PS,Zn(OH)_2}$	1.0×10^{-18}

Altri simboli:

G_{CH_3COONa}	peso di CH_3COONa in g
C_{max,OH^-}	massima concentrazione di ioni OH^- ammissibile in mol/l
$n_{CH_3COO^-}$	numero di moli di CH_3COO^-
M_{CH_3COONa}	peso molecolare di CH_3COONa : 82.04 g/mol
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2$$

$$\begin{aligned} K_{PS,Zn(OH)_2} &= [Zn^{2+}][OH^-]^2 \\ &= C^0_{Zn^{2+}} C^2_{max,OH^-} \\ C^2_{max,OH^-} &= \frac{K_{PS,Zn(OH)_2}}{C^0_{Zn^{2+}}} \\ C_{max,OH^-} &= \sqrt{\frac{K_{PS,Zn(OH)_2}}{C^0_{Zn^{2+}}}} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{llcll} & CH_3COOH & \overset{K_{CH_3COOH}}{\rightleftharpoons} & CH_3COO^- & +H^+ \\ t=0 & [CH_3COOH]_{t=0} & & [CH_3COO^-]_{t=0} & \approx 0 \\ t=\infty & [CH_3COOH]_{t=0} - [H^+] & & [CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+] & [H^+] \end{array}$$

$$
\begin{aligned}
K_{CH_3COOH} &= \frac{([CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+])[H^+]}{([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+])} \\
[CH_3COO^-]_{t=0} + [H^+] &= \frac{K_{CH_3COOH}\left([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+]\right)}{[H^+]} \\
[CH_3COO^-]_{t=0} &= \frac{K_{CH_3COOH}\left([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+]\right)}{[H^+]} - [H^+] \\
\frac{n_{CH_3COO^-}}{V} &= \frac{K_{CH_3COOH}\left([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+]\right)}{[H^+]} - [H^+] \\
\frac{\frac{G_{CH_3COONa}}{M_{CH_3COONa}}}{V} &= \frac{K_{CH_3COOH}\left([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+]\right)}{[H^+]} - [H^+] \\
\frac{G_{CH_3COONa}}{VM_{CH_3COONa}} &= \frac{K_{CH_3COOH}\left([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+]\right)}{[H^+]} - [H^+] \\
G_{CH_3COONa} &= VM_{CH_3COONa}\left(\frac{K_{CH_3COOH}\left([CH_3COOH]_{t=0} - [H^+]\right)}{[H^+]} - [H^+]\right) \\
&= VM_{CH_3COONa}\left(\frac{K_{CH_3COOH}\left(\frac{n_{CH_3COOH}}{V} - [H^+]\right)}{[H^+]} - [H^+]\right) \\
&= VM_{CH_3COONa}\left(\frac{K_{CH_3COOH}\left(\frac{n_{CH_3COOH}}{V} - \frac{K_w}{C_{max,OH^-}}\right)}{\frac{K_w}{C_{max,OH^-}}} - \frac{K_w}{C_{max,OH^-}}\right) \\
&= VM_{CH_3COONa}\left(\frac{K_{CH_3COOH}\left(\frac{n_{CH_3COOH}}{V} - \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_{PS,Zn(OH)_2}}{C^0_{Zn^{2+}}}}}\right)}{\frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_{PS,Zn(OH)_2}}{C^0_{Zn^{2+}}}}}} - \right. \\
&\qquad \left. \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_{PS,Zn(OH)_2}}{C^0_{Zn^{2+}}}}}\right) \\
&= 14.77\ g
\end{aligned}
$$

Esercizio 5

Si abbia la seguente pila:

$$^{(+)}\ Ag/Ag^+\ (0.1\ M)\ //\ Pb^{2+}\ (0.1\ M)\ /Pb\ ^{(-)}$$

la cui fem e' pari a 0.704 V a 25 C. Si aggiungono sia nell'una che nell'altra semicella 0.1 mol/l di ioni SO_4^{2-} in modo che precipitino rispettivamente Ag_2SO_4 e $PbSO_4$. Si calcoli la nuova fem della pila sapendo che il prodotto di solubilita' di Ag_2SO_4 e'di 7.0×10^{-5} e quello di $PbSO_4$ e' di 1.1×10^{-8}.

SVOLGIMENTO

Dati:

fem^0	$0.704\ V$
T	$25\ C = 298\ K$
$C^0_{Ag^+}$	$0.1\ M$
$C^0_{Pb^{2+}}$	$0.1\ M$
$C^0_{SO_4^{2-}}$	$0.1\ M$
K_{PS,Ag_2SO_4}	7.0×10^{-5}
$K_{PS,PbSO_4}$	1.1×10^{-8}

Altri simboli:

F	costante di Faraday: $96500\ C/mol$
R	costante dei gas: $8.3143\ J/(mol\,K)$
E_{cat}	potenziale catodico iniziale in V
E_{an}	potenziale anodico iniziale in V

$$\begin{aligned} Pb^{2+} + 2e^- &\rightleftharpoons Pb \\ Ag^+ + e^- &\rightleftharpoons Ag \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} fem = & \\ & \left|E_{Ag^+/Ag} - E_{Pb^{2+}/Pb}\right| \\ = & \left|E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F}\ln\left([Ag^+]\right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\left([Pb^{2+}]\right)\right)\right| \\ = & \left|\left(E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Pb^{2+}/Pb}\right) + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Ag^+]^2}{[Pb^{2+}]}\right)\right| \qquad (1) \end{aligned}$$

Per trovare $[Ag^+]$:

$$\begin{array}{llll} & 2Ag^+ & +SO_4^{2-} & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad Ag_2SO_4 \\ t=0 & [Ag^+]_{t=0} & [SO_4^{2-}]_{t=0} & \\ t=\infty & [Ag^+] & [SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right) & \end{array}$$

$$K = \frac{1}{[Ag^+]^2\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right)\right)}$$

NOTA:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{K_{PS,Ag_2SO_4}} \to \infty \\ K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\ &\Rightarrow [Ag^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[Ag^+]_{t=0}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}} \leq 2 \\ [Ag^+]_{t=0} - 2[SO_4^{2-}]_{t=0} & \text{se } \frac{[Ag^+]_{t=0}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}} \geq 2 \end{cases} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[Ag^+]_{t=0}}{[SO_4^{2-}]_{t=0}} &= \frac{C^0_{Ag^+}}{C^0_{SO_4^{2-}}} < 2 \\
&\Rightarrow \quad [Ag^+] \approx 0 \\
& \quad\ [SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}\left([Ag^+]_{t=0} - [Ag^+]\right) \approx [SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}[Ag^+]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{1}{K_{PS,Ag_2SO_4}} &\approx \frac{1}{[Ag^+]^2\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}[Ag^+]_{t=0}\right)} \\
[Ag^+]^2 &\approx \frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}[Ag^+]_{t=0}\right)} \\
[Ag^+] &\approx \sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - \frac{1}{2}[Ag^+]_{t=0}\right)}} \\
[Ag^+] &\approx \sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\left(C^0_{SO_4^{2-}} - \frac{1}{2}C^0_{Ag^+}\right)}}
\end{aligned}
$$

Per trovare $[Pb^{2+}]$:

$$
\begin{array}{llll}
 & Pb^{2+} & +SO_4^{2-} & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad PbSO_4 \\
t=0 & [Pb^{2+}]_{t=0} & [SO_4^{2-}]_{t=0} & \\
t=\infty & [Pb^{2+}] & [SO_4^{2-}]_{t=0} - \left([Pb^{2+}]_{t=0} - [Pb^{2+}]\right) &
\end{array}
$$

$$
K = \frac{1}{[Pb^{2+}]\left([SO_4^{2-}]_{t=0} - ([Pb^{2+}]_{t=0} - [Pb^{2+}])\right)}
$$

NOTA:

$$
[SO_4^{2-}]_{t=0} = C^0_{Na_2SO_4} = C^0_{Pb^{2+}} = [Pb^{2+}]_{t=0}
$$

$$
\Rightarrow [SO_4^{2-}]_{t=0} - \left([Pb^{2+}]_{t=0} - [Pb^{2+}]\right) = [Pb^{2+}]
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{1}{K_{PS,PbSO_4}} &\approx \frac{1}{[Pb^{2+}]^2} \\
[Pb^{2+}]^2 &\approx K_{PS,PbSO_4} \\
[Pb^{2+}] &\approx \sqrt{K_{PS,PbSO_4}}
\end{aligned}
$$

Per trovare $\left(E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Pb^{2+}/Pb}\right)$:

$$
\begin{aligned}
fem^0 &= E_{cat} - E_{an} \\
&= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{1F} \ln \left(C^0_{Ag^+} \right) - \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F} \ln \left(C^0_{Pb^{2+}} \right) \right) \\
&= \left(E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Pb^{2+}/Pb} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\left(C^0_{Ag^+} \right)^2}{C^0_{Pb^{2+}}} \right) \\
\left(E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Pb^{2+}/Pb} \right) &= fem^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\left(C^0_{Ag^+} \right)^2}{C^0_{Pb^{2+}}} \right)
\end{aligned}
$$

Sostituendo i risultati ottenuti nella (1):

$$
\begin{aligned}
fem &= \left| fem^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\left(C^0_{Ag^+} \right)^2}{C^0_{Pb^{2+}}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\left(\sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2SO_4}}{\left(C^0_{SO_4^{2-}} - \frac{1}{2} C^0_{Ag^+} \right)}} \right)^2}{\sqrt{K_{PS,PbSO_4}}} \right) \right| \\
&= 0.767\ V
\end{aligned}
$$

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione straordinaria di aprile – a.a. 1995-1996

Esercizio 1

Si mescolano 100 ml di una soluzione 0.120 M di $NaClO_3$ con 200 ml di una soluzione 0.14 M di $NaBrO_3$ e con 300 ml di una soluzione 0.1 M di $AgNO_3$. Calcolare la concentrazione degli ioni ClO_3^-, BrO_3^- e Ag^+ nella soluzione, dopo precipitazione di $AgClO_3$ e $AgBrO_3$.
$K_{PS,AgClO_3} = 1.0 \times 10^{-4}$, $K_{PS,AgBrO_3} = 5.0 \times 10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{NaClO_3}	$100\ ml = 0.1\ l$
$C^0_{NaClO_3}$	$0.12\ M$
V_{NaBrO_3}	$200\ ml = 0.2\ l$
$C^0_{NaBrO_3}$	$0.14\ M$
V_{AgNO_3}	$300\ ml = 0.3\ l$
$C^0_{AgNO_3}$	$0.1\ M$
$K_{PS,AgClO_3}$	1.0×10^{-4}
$K_{PS,AgBrO_3}$	5.0×10^{-5}

$$\begin{array}{llll} & Ag^+ & +BrO_3^- & \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \quad AgBrO_3 \\ t=0 & [Ag^+]_{t=0} & [BrO_3^-]_{t=0} & \\ t=\infty & [Ag^+]_{t=0} - \left([BrO_3^-]_{t=0} - [BrO_3^-] + [ClO_3^-]_{t=0} - [ClO_3^-]\right) & [BrO_3^-] & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} & Ag^+ & +ClO_3^- & \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \quad AgClO_3 \\ t=0 & [Ag^+]_{t=0} & [ClO_3^-]_{t=0} & \\ t=\infty & [Ag^+]_{t=0} - \left([BrO_3^-]_{t=0} - [BrO_3^-] + [ClO_3^-]_{t=0} - [ClO_3^-]\right) & [ClO_3^-] & \end{array}$$

$$\begin{cases} K_1 = \dfrac{1}{[BrO_3^-]\left([Ag^+]_{t=0} - \left([BrO_3^-]_{t=0} - [BrO_3^-] + [ClO_3^-]_{t=0} - [ClO_3^-]\right)\right)} & (1) \\ K_2 = \dfrac{1}{[ClO_3^-]\left([Ag^+]_{t=0} - \left([BrO_3^-]_{t=0} - [BrO_3^-] + [ClO_3^-]_{t=0} - [ClO_3^-]\right)\right)} & (2) \end{cases}$$

Facendo il rapporto fra la (1) e la (2):

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{1}{[BrO_3^-]}}{\frac{1}{[ClO_3^-]}}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\frac{1}{K_{PS,AgBrO_3}}}{\frac{1}{K_{PS,AgClO_3}}} &= \frac{\frac{1}{[BrO_3^-]}}{\frac{1}{[ClO_3^-]}} \\
\frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}} &= \frac{[ClO_3^-]}{[BrO_3^-]} \\
[ClO_3^-] &= \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}[BrO_3^-] \qquad (3)
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (1):

$$
\begin{aligned}
K_1 = \frac{1}{K_{PS,AgBrO_3}} &= \frac{1}{[BrO_3^-]\left([Ag^+]_{t=0} - \left([BrO_3^-]_{t=0} - [BrO_3^-] + [ClO_3^-]_{t=0} - \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}[BrO_3^-]\right)\right)} \\
K_{PS,AgBrO_3} &= [BrO_3^-] \times \\
&\left([Ag^+]_{t=0} - \left([BrO_3^-]_{t=0} - [BrO_3^-] + [ClO_3^-]_{t=0} - \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}[BrO_3^-]\right)\right) \\
K_{PS,AgBrO_3} &= [BrO_3^-]\left([Ag^+]_{t=0} - [BrO_3^-]_{t=0} + [BrO_3^-] - [ClO_3^-]_{t=0} + \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}[BrO_3^-]\right) \\
K_{PS,AgBrO_3} &= [BrO_3^-]\left([Ag^+]_{t=0} - [BrO_3^-]_{t=0} - [ClO_3^-]_{t=0}\right) + [BrO_3^-]^2 + \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}[BrO_3^-]^2 \\
0 &= [BrO_3^-]^2\left(1 + \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}\right) + [BrO_3^-]\left([Ag^+]_{t=0} - [BrO_3^-]_{t=0} - [ClO_3^-]_{t=0}\right) - \\
&K_{PS,AgBrO_3}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
[BrO_3^-] &= \frac{-\left([Ag^+]_{t=0} - [BrO_3^-]_{t=0} - [ClO_3^-]_{t=0}\right)}{2\left(1 + \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}\right)} + \\
&\frac{\sqrt{\left([Ag^+]_{t=0} - [BrO_3^-]_{t=0} - [ClO_3^-]_{t=0}\right)^2 + 4\left(1 + \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}\right)K_{PS,AgBrO_3}}}{2\left(1 + \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}\right)} \\
&= \frac{-\left(\frac{C^0_{AgNO_3}V_{AgNO_3} - C^0_{NaBrO_3}V_{NaBrO_3} - C^0_{NaClO_3}V_{NaClO_3}}{V_{AgNO_3} + V_{NaBrO_3} + V_{NaClO_3}}\right)}{2\left(1 + \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}\right)} + \\
&\frac{\sqrt{\left(\frac{C^0_{AgNO_3}V_{AgNO_3} - C^0_{NaBrO_3}V_{NaBrO_3} - C^0_{NaClO_3}V_{NaClO_3}}{V_{AgNO_3} + V_{NaBrO_3} + V_{NaClO_3}}\right)^2 + 4\left(1 + \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}\right)K_{PS,AgBrO_3}}}{2\left(1 + \frac{K_{PS,AgClO_3}}{K_{PS,AgBrO_3}}\right)} \\
&= 7.72 \times 10^{-3}\ M
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (3):

$$
[ClO_3^-] = 1.54 \times 10^{-2}\ M
$$

Infine, per trovare $[Ag^+]$:

$$\begin{aligned}
K_{PS,AgBrO_3} &= [Ag^+][BrO_3^-] \\
[Ag^+] &= \frac{K_{PS,AgBrO_3}}{[BrO_3^-]} \\
&= 6.48 \times 10^{-3}\ M
\end{aligned}$$

oppure:

$$\begin{aligned}
K_{PS,AgClO_3} &= [Ag^+][ClO_3^-] \\
[Ag^+] &= \frac{K_{PS,AgClO_3}}{[ClO_3^-]} \\
&= 6.48 \times 10^{-3}\ M
\end{aligned}$$

Esercizio 2

Una sostanza X e' formata solo da N, O e H. La percentuale in peso di idrogeno e' 8.33% mentre 0.5 g di X, trasformati quantitativamente in N_2, forniscono 5.63 ml del gas, misurati a 30 C e 350 $torr$. Ricavare la formula minima di X ed utilizzarla per bilanciare in forma molecolare la seguente reazione:

> X + permanganato di potassio + acido solforico = acido nitrico + idrogenosolfato di potassio + solfato di manganese(II) + acqua

SVOLGIMENTO

Dati:

$(\%)_H$	8.33
G	$0.5\ g$
V	$563\ ml = 0.563\ l$
T	$30\ C = 303\ K$
P	$350\ torr = \frac{350}{760}\ atm$

Altri simboli:

R	costante dei gas: $0.082\ (l\,atm)/(mol\,K)$
G_H	peso di idrogeno in g
G_N	peso di azoto in g
G_O	peso di ossigeno in g
M_H	peso atomico di H: $1\ g/mol$
M_N	peso atomico di N: $14\ g/mol$
M_O	peso atomico di O: $16\ g/mol$

$$nH_xN_yO_z \rightleftharpoons \frac{ny}{2}N_2\,(+\cdots)$$

$$\begin{aligned} nx &= \frac{G_H}{M_H} \\ &= \frac{10^{-2}\,(\%)_H\,G}{M_H} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{ny}{2} &= \frac{PV}{RT} \\ ny &= 2\frac{PV}{RT} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} nz &= \frac{G_O}{M_O} \\ &= \frac{G-(G_H+G_N)}{M_O} \\ &= \frac{G-\left(10^{-2}\,(\%)_H\,G+nyM_N\right)}{M_O} \\ &= \frac{G-\left(10^{-2}\,(\%)_H\,G+2\frac{PV}{RT}M_N\right)}{M_O} \end{aligned}$$

Da quanto sopra si ricava:

$$\begin{aligned} \frac{ny}{nx} &= \frac{y}{x} \\ &= \frac{2\frac{PV}{RT}}{\frac{10^{-2}(\%)_H G}{M_H}} \\ &= 0.501 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{nz}{nx} &= \frac{z}{x} \\ &= \frac{\frac{G-\left(10^{-2}(\%)_H G+2\frac{PV}{RT}M_N\right)}{M_O}}{\frac{10^{-2}(\%)_H G}{M_H}} \\ &= 0.249 \end{aligned}$$

$$HN_{0.501}O_{0.249} \equiv H_4N_2O$$

$$H_4N_2O + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HNO_3 + KHSO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{rccccr} \text{OX:} & H_4N_2O + 5H_2O & \rightleftharpoons & 2HNO_3 + 12e^- + 12H^+ & \times 5 \\ \text{RED:} & MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ & \rightleftharpoons & Mn^{2+} + 4H_2O & \times 12 \\ \hline & 5H_4N_2O + 25H_2O + 12MnO_4^- + 96H^+ & \rightleftharpoons & 10HNO_3 + 60H^+ + 12Mn^{2+} + 48H_2O & \\ & 5H_4N_2O + 12MnO_4^- + 36H^+ & \rightleftharpoons & 10HNO_3 + 12Mn^{2+} + 23H_2O & \\ & 5H_4N_2O + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 & \rightleftharpoons & 10HNO_3 + 12MnSO_4 + 23H_2O + 6K_2SO_4 & \\ & 5H_4N_2O + 12KMnO_4 + 24H_2SO_4 & \rightleftharpoons & 10HNO_3 + 12MnSO_4 + 23H_2O + 12KHSO_4 & \end{array}$$

Esercizio 3

Una delle soluzioni molto utilizzate nei laboratori biochimici e' la soluzione di Ringer, avente la seguente composizione espressa in grammi per 100 ml: $NaCl$ 0.9 g, KCl 0.05 g, $CaCl_2$ 0.025 g, $NaHCO_3$ 0.02 g. Dire come possono essere preparati 500 ml di soluzione utilizzando soluzioni 1.0 M di $NaCl$, 0.5 M di KCl, 0.1 M di $CaCl_2$, $NaHCO_3$ solido e acqua.

SVOLGIMENTO

Dati:

C^0_{NaCl}	$0.9/100\ g/ml$
C^0_{KCl}	$0.05/100\ g/ml$
$C^0_{CaCl_2}$	$0.025/100\ g/ml$
$C^0_{NaHCO_3}$	$0.02/100\ g/ml$
C_{NaCl}	$1.0\ M$
C_{KCl}	$0.5\ M$
C_{CaCl_2}	$0.1\ M$
V	$500\ ml$

Altri simboli:

G_{NaCl}	peso di $NaCl$ in g
G_{KCl}	peso di KCl in g
G_{CaCl_2}	peso di $CaCl_2$ in g
G_{NaHCO_3}	peso di $NaHCO_3$ in g
n_{NaCl}	numero di moli di $NaCl$
n_{KCl}	numero di moli di KCl
n_{CaCl_2}	numero di moli di $CaCl_2$
M_{NaCl}	peso molecolare di $NaCl$: 58.45 g/mol
M_{KCl}	peso molecolare di KCl: 74.55 g/mol
M_{CaCl_2}	peso molecolare di $CaCl_2$: 110.98 g/mol
M_{NaHCO_3}	peso molecolare di $NaHCO_3$: 84 g/mol
V_{NaCl}	volume di soluzione di $NaCl$ in ml
V_{KCl}	volume di soluzione di KCl in ml
V_{CaCl_2}	volume di soluzione di $CaCl_2$ in ml
V_{H_2O}	volume di acqua in ml

$$\begin{aligned}
C^0_{NaCl} &= \frac{G_{NaCl}}{V} \\
&= \frac{n_{NaCl} M_{NaCl}}{V} \\
&= \frac{C_{NaCl} V_{NaCl} 10^{-3} M_{NaCl}}{V} \\
V_{NaCl} &= \frac{V C^0_{NaCl}}{C_{NaCl} 10^{-3} M_{NaCl}} \\
&= 76.99\ ml
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
C^0_{KCl} &= \frac{G_{KCl}}{V} \\
&= \frac{n_{KCl}M_{KCl}}{V} \\
&= \frac{C_{KCl}V_{KCl}10^{-3}M_{KCl}}{V} \\
V_{KCl} &= \frac{VC^0_{KCl}}{C_{KCl}10^{-3}M_{KCl}} \\
&= 6.71\,ml
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
C^0_{CaCl_2} &= \frac{G_{CaCl_2}}{V} \\
&= \frac{n_{CaCl_2}M_{CaCl_2}}{V} \\
&= \frac{C_{CaCl_2}V_{CaCl_2}10^{-3}M_{CaCl_2}}{V} \\
V_{CaCl_2} &= \frac{VC^0_{CaCl_2}}{C_{CaCl_2}10^{-3}M_{CaCl_2}} \\
&= 11.26\,ml
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
C^0_{NaHCO_3} &= \frac{G_{NaHCO_3}}{V} \\
G_{NaHCO_3} &= VC^0_{NaHCO_3} \\
&= 0.1\,g
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
V_{H_2O} &= V - (V_{NaCl} + V_{KCl} + V_{CaCl_2}) \\
&= 405.04\,ml
\end{aligned}
$$

Esercizio 4

Una pila a concentrazione e' costituita da:

a. una semicella in cui un elettrodo di platino e' immerso in una soluzione 1.0 M di HCl e su di esso viene inviata una corrente di H_2 alla pressione di 1.0 atm

b. una semicella in cui un elettrodo di platino e' immerso in una soluzione 1.0 M di acido formico ($HCOOH$) e su di esso viene inviato H_2 gassoso alla pressione di 1.0 atm

Calcolare la costante di dissociazione (K_A) dell'acido formico sapendo che la forza elettromotrice della cella e' di 0.111 V.

SVOLGIMENTO

Dati:

C^0_{HCl}	$1.0\ M$
p_{H_2}	$1.0\ atm$
C^0_{HCOOH}	$1.0\ M$
fem	$0.111\ V$
T	$25\ C = 298\ K$

Altri simboli:

F	costante di Faraday: 96500 C/mol
R	costante dei gas: 8.3143 $J/(mol\,K)$
E_a	potenziale della semicella (a) in V
E_b	potenziale della semicella (b) in V
$[H^+]_a$	concentrazione di protoni nella semicella (a)
$[H^+]_b$	concentrazione di protoni nella semicella (b)

$$\begin{array}{llccc} & HCOOH & \overset{K_A}{\rightleftharpoons} & HCOO^- & +H^+ \\ t=0 & [HCOOH]_{t=0} & & 0 & \approx 0 \\ t=\infty & [HCOOH]_{t=0} - [H^+] & & [H^+] & [H^+] \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{[H^+]^2}{([HCOOH]_{t=0} - [H^+])} \\ &= \frac{[H^+]^2}{C^0_{HCOOH} - [H^+]} \end{aligned} \tag{1}$$

NOTA: Siccome HCl e' un acido forte mentre $HCOOH$ e' un acido debole, si ha:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$$

$$\begin{aligned} E_a &= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{{[H^+]_a}^2}{p_{H_2}}\right) \\ &= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{{C^0_{HCl}}^2}{p_{H_2}}\right) \\ &= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{{C^0_{HCOOH}}^2}{p_{H_2}}\right) \\ &> E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{{[H^+]_b}^2}{p_{H_2}}\right) \\ &= E_b \end{aligned}$$

Quindi la semicella (a) funziona da catodo, mentre la semicella (b) funziona da anodo.

Per trovare $[H^+]$:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$$

$$\begin{aligned}
fem &= E_a - E_b \\
&= E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{{[H^+]_a}^2}{p_{H_2}}\right) - \left(E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{{[H^+]_b}^2}{p_{H_2}}\right)\right) \\
&= \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{{[H^+]_a}^2}{{[H^+]_b}^2}\right) \\
&= \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{{C^0_{HCl}}^2}{[H^+]^2}\right) \\
\ln\left(\frac{{C^0_{HCl}}^2}{[H^+]^2}\right) &= fem\frac{2F}{RT} \\
\frac{{C^0_{HCl}}^2}{[H^+]^2} &= \exp\left(fem\frac{2F}{RT}\right) \\
\frac{[H^+]^2}{{C^0_{HCl}}^2} &= \frac{1}{\exp\left(fem\frac{2F}{RT}\right)} \\
[H^+]^2 &= \frac{{C^0_{HCl}}^2}{\exp\left(fem\frac{2F}{RT}\right)} \\
[H^+] &= \sqrt{\frac{{C^0_{HCl}}^2}{\exp\left(fem\frac{2F}{RT}\right)}}
\end{aligned}$$

Sostituendo nella (1):

$$\begin{aligned}
K_A &= \frac{\left(\sqrt{\frac{{C^0_{HCl}}^2}{\exp\left(fem\frac{2F}{RT}\right)}}\right)^2}{C^0_{HCOOH} - \sqrt{\frac{{C^0_{HCl}}^2}{\exp\left(fem\frac{2F}{RT}\right)}}} \\
&= 1.78 \times 10^{-4}
\end{aligned}$$

Esercizio 5

Una soluzione di NH_3 0.2 M viene titolata con una soluzione di HCl 0.2 M. Calcolare i valori di pH dopo l'aggiunta, a 50 ml della soluzione di NH_3, dei volumi della soluzione di HCl specificati di seguito:

a. 30 ml

b. 49 ml

c. 50 ml

d. 51 ml

$K_{NH_3} = 1.79 \times 10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{NH_3}$	$0.2\ M$
C^0_{HCl}	$0.2\ M$
$V^0_{NH_3}$	$50\ ml = 0.05\ l$
$V_{1,HCl}$	$30\ ml = 0.03\ l$
$V_{2,HCl}$	$49\ ml = 0.049\ l$
$V_{3,HCl}$	$50\ ml = 0.050\ l$
$V_{4,HCl}$	$51\ ml = 0.051\ l$
K_{NH_3}	1.79×10^{-5}

Altri simboli:

K_w costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

(a)

$$\begin{array}{lllcl}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & & 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & & [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty \\
K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \leq 1 \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \geq 1 \end{cases}
\end{aligned}$$

$$\frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} = \frac{\frac{C^0_{HCl}V_{1,HCl}}{V^0_{NH_3}+V_{1,HCl}}}{\frac{C^0_{NH_3}V^0_{NH_3}}{V^0_{NH_3}+V_{1,HCl}}} < 1$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \quad & [H^+] \approx 0 \\
& [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
& [NH_3]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)[H^+]} \\
[H^+] &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)} \\
10^{-pH} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)} \\
-pH &\approx \log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)}\right) \\
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{\left([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}\right)}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\frac{C^0_{HCl}V_{1,HCl}}{V^0_{NH_3}+V_{1,HCl}}}{\left(\frac{C^0_{NH_3}V^0_{NH_3}}{V^0_{NH_3}+V_{1,HCl}} - \frac{C^0_{HCl}V_{1,HCl}}{V^0_{NH_3}+V_{1,HCl}}\right)}\right) \\
&= 9.08
\end{aligned}$$

(b)

$$\begin{array}{llll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{\left([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+])\right)[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty
\end{aligned}$$

$K \to \infty \quad \Rightarrow$ la reazione si puo' considerare completa

$$\Rightarrow \quad [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \leq 1 \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \geq 1 \end{cases}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{HCl}V_{2,HCl}}{V^0_{NH_3}+V_{2,HCl}}}{\frac{C^0_{NH_3}V^0_{NH_3}}{V^0_{NH_3}+V_{2,HCl}}} < 1 \\
&\Rightarrow [H^+] \approx 0 \\
& \quad [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
& \quad [NH_3]_{t=0} - \left([H^+]_{t=0} - [H^+]\right) \approx [NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})\,[H^+]} \\
[H^+] &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})} \\
10^{-pH} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})} \\
-pH &\approx \log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})}\right) \\
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})}\right) \\
&= -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{\frac{C^0_{HCl}V_{2,HCl}}{V^0_{NH_3}+V_{2,HCl}}}{\left(\frac{C^0_{NH_3}V^0_{NH_3}}{V^0_{NH_3}+V_{2,HCl}} - \frac{C^0_{HCl}V_{2,HCl}}{V^0_{NH_3}+V_{2,HCl}}\right)}\right) \\
&= 7.56
\end{aligned}
$$

(c)

$$
\begin{array}{lllll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & & 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & & [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}
$$

$$
K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty
\end{aligned}
$$

$$K \to \infty \quad \Rightarrow \quad \text{la reazione si puo' considerare completa}$$

$$\Rightarrow \quad [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \le 1 \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \ge 1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{HCl} V_{3,HCl}}{V^0_{NH_3} + V_{3,HCl}}}{\frac{C^0_{NH_3} V^0_{NH_3}}{V^0_{NH_3} + V_{3,HCl}}} = 1 \\ &\Rightarrow \quad [H^+] \approx 0 \\ &\quad\ [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\ &\quad\ [NH_3]_{t=0} - \big([H^+]_{t=0} - [H^+]\big) = [H^+] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{[H^+]^2} \\ [H^+]^2 &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} [H^+]_{t=0} \\ [H^+] &\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_3}} [H^+]_{t=0}} \\ 10^{-pH} &\approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_3}} [H^+]_{t=0}} \\ -pH &\approx \log\left(\sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_3}} [H^+]_{t=0}}\right) \\ pH &\approx -\log\left(\sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_3}} [H^+]_{t=0}}\right) \\ &= -\log\left(\sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_3}} \left(\frac{C^0_{HCl} V_{3,HCl}}{V^0_{NH_3} + V_{3,HCl}}\right)}\right) \\ &= 5.13 \end{aligned}$$

(d)

$$\begin{array}{llll} & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} \ NH_4^+ \\ t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & 0 \\ t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & [H^+]_{t=0} - [H^+] \end{array}$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{\left([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+])\right)[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \to \infty \\
K \to \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \leq 1 \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \geq 1 \end{cases}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &= \frac{\frac{C^0_{HCl}V_{4,HCl}}{V^0_{NH_3}+V_{4,HCl}}}{\frac{C^0_{NH_3}V^0_{NH_3}}{V^0_{NH_3}+V_{4,HCl}}} > 1 \\
&\Rightarrow [H^+] \approx [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} \\
&\quad 10^{-pH} \approx [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} \\
&\quad -pH \approx \log\left([H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0}\right) \\
&\quad pH \approx -\log\left([H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0}\right) \\
&\quad = -\log\left(\frac{C^0_{HCl}V_{4,HCl}}{V^0_{NH_3}+V_{4,HCl}} - \frac{C^0_{NH_3}V^0_{NH_3}}{V^0_{NH_3}+V_{4,HCl}}\right) \\
&\quad = 2.70
\end{aligned}$$

1^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Estiva – a.a. 1996-1997

Esercizio 1

15 ml di H_2SO_4 al 19.2% in peso (densita' 1.132 g/ml) sono addizionati a 35.0 ml di H_2SO_4 0.39 N. Si aggiunge acqua fino a portare il volume a 80.0 ml. Calcolare la molarita' della soluzione finale ed il suo pH dopo l'aggiunta di 100.0 ml di una soluzione 1.25 M di NH_3.
$K_{NH_3} = 1.79 \times 10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{1,H_2SO_4}	$15.0\ ml = 0.015\ l$
$(\%)_{H_2SO_4}$	19.2
d	$1.132\ g/ml$
V_{2,H_2SO_4}	$35.0\ ml = 0.035\ l$
$C^0_{H_2SO_4}$	$0.39\ N$
V	$80.0\ ml = 0.08\ l$
V_{NH_3}	$100.0\ ml = 0.10\ l$
$C^0_{NH_3}$	$1.25\ M$
K_{NH_3}	1.79×10^{-5}

Altri simboli:

n_{1,H_2SO_4}	numero di moli di H_2SO_4 nella prima soluzione
n_{2,H_2SO_4}	numero di moli di H_2SO_4 nella seconda soluzione
$n_{H_2SO_4}$	numero di moli di H_2SO_4
G_{1,H_2SO_4}	peso di H_2SO_4 nella prima soluzione in g
G_1	peso della prima soluzione in g
$M_{H_2SO_4}$	peso molecolare di H_2SO_4: 98 g/mol
$n_{eq,2,H_2SO_4}$	numero di equivalenti di H_2SO_4 nella seconda soluzione
$C_{H_2SO_4}$	molarita' di H_2SO_4 nella soluzione finale
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

Calcolo della molarita' di $\mathbf{H_2SO_4}$ nella soluzione finale

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$$

$$\begin{aligned}
C_{H_2SO_4} &= \frac{n_{H_2SO_4}}{V} \\
&= \frac{n_{1,H_2SO_4} + n_{2,H_2SO_4}}{V} \\
&= \frac{\frac{G_{1,H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} + \frac{1}{2}n_{eq,2,H_2SO_4}}{V} \\
&= \frac{\frac{10^{-2}(\%)_{H_2SO_4}G_1}{M_{H_2SO_4}} + \frac{1}{2}C^0_{H_2SO_4}V_{2,H_2SO_4}}{V}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\frac{10^{-2}(\%)_{H_2SO_4}1000V_{1,H_2SO_4}d}{M_{H_2SO_4}} + \frac{1}{2}C^0_{H_2SO_4}V_{2,H_2SO_4}}{V} \\
&= 0.50\, mol/l
\end{aligned}
$$

Calcolo del pH dopo aggiunta di NH_3

$$
\begin{array}{llll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} \quad NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & \quad 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & \quad [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}
$$

$$
K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}
$$

NOTA:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w} \rightarrow \infty \\
K \rightarrow \infty &\Rightarrow \text{la reazione si puo' considerare completa} \\
&\Rightarrow [H^+] \approx \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \leq 1 \\ [H^+]_{t=0} - [NH_3]_{t=0} & \text{se } \frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} \geq 1 \end{cases}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{[H^+]_{t=0}}{[NH_3]_{t=0}} &= \frac{\frac{2C_{H_2SO_4}V}{V+V_{NH_3}}}{\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V+V_{NH_3}}} < 1 \\
&\Rightarrow [H^+] \approx 0 \\
&\quad\; [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0} \\
&\quad\; [NH_3]_{t=0} - \big([H^+]_{t=0} - [H^+]\big) \approx [NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})\,[H^+]} \\
[H^+] &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})} \\
10^{-pH} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}} \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
-pH &\approx \log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0}-[H^+]_{t=0})}\right)\\
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0}-[H^+]_{t=0})}\right)\\
&= \log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{\frac{2C_{H_2SO_4}V}{V+V_{NH_3}}}{\left(\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V+V_{NH_3}}-\frac{2C_{H_2SO_4}V}{V+V_{NH_3}}\right)}\right)\\
pH &\approx -\log\left(\frac{K_w}{K_{NH_3}}\frac{\frac{2C_{H_2SO_4}V}{V+V_{NH_3}}}{\left(\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V+V_{NH_3}}-\frac{2C_{H_2SO_4}V}{V+V_{NH_3}}\right)}\right)\\
&= 9.00
\end{aligned}
$$

Esercizio 2

Una soluzione contiene 3.4×10^{-2} moli di Cu^+ e 2.8×10^{-3} moli di Br^- in 100 ml. Calcolare quanti ml di NH_3 8.2 M devono essere contenuti nei 100 ml della soluzione affinche' non precipiti il $CuBr$.
$K_{PS,CuBr} = 4.9 \times 10^{-9}$, $K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+} = 1 \times 10^{-7}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V	$100\ ml = 0.1\ l$
$n^0_{Cu^+}$	$3.4 \times 10^{-2}\ mol$
$n^0_{Br^-}$	$2.8 \times 10^{-3}\ mol$
$C^0_{NH_3}$	$8.2\ M$
$K_{PS,CuBr}$	4.9×10^{-9}
$K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^+}$	1×10^{-7}

Altri simboli:

C_{crit,Cu^+}	massima concentrazione di Cu^+ compatibile con la concentrazione di Br^- presente in soluzione
$C^0_{Br^-}$	concentrazione di Br^- in mol/l
V_{NH_3}	volume richiesto in ml

$$Cu^+ + Br^- \rightleftharpoons CuBr$$

$$
\begin{aligned}
K_{PS,CuBr} &= C_{crit,Cu^+}\, C^0_{Br^-}\\
C_{crit,Cu^+} &= \frac{K_{PS,CuBr}}{C^0_{Br^-}}\\
&= \frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^-}}{V}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{array}{llll}
 & Cu^{+} & +2NH_3 & \overset{K}{\rightleftharpoons} \ [Cu(NH_3)_2]^{+} \\
t=0 & [Cu^{+}]_{t=0} & [NH_3]_{t=0} & 0 \\
t=\infty & C_{crit,Cu^{+}} & [NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}\right) & [Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{[Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}}{\left([NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}\right)\right)^2 C_{crit,Cu^{+}}} \\
\frac{1}{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^{+}}} &= \frac{[Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}}{\left([NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}\right)\right)^2 C_{crit,Cu^{+}}} \\
\left([NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}\right)\right)^2 &= K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^{+}} \ \frac{[Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}}{C_{crit,Cu^{+}}} \\
[NH_3]_{t=0} - 2\left([Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}\right) &= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^{+}} \ \frac{[Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}}{C_{crit,Cu^{+}}}} \\
[NH_3]_{t=0} &= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^{+}} \ \frac{[Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}}{C_{crit,Cu^{+}}}} \\
&\quad +2\left([Cu^{+}]_{t=0} - C_{crit,Cu^{+}}\right) \\
&= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^{+}} \ \frac{\frac{n^0_{Cu^{+}}}{V} - C_{crit,Cu^{+}}}{C_{crit,Cu^{+}}}} \\
&\quad +2\left(\frac{n^0_{Cu^{+}}}{V} - C_{crit,Cu^{+}}\right) \\
&= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^{+}} \ \frac{\frac{n^0_{Cu^{+}}}{V} - \frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^{-}}}{V}}}{\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^{-}}}{V}}}} + 2\left(\frac{n^0_{Cu^{+}}}{V} - \frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^{-}}}{V}}\right) \\
\frac{C^0_{NH_3} V_{NH_3} 10^{-3}}{V} &= \sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^{+}} \ \frac{\frac{n^0_{Cu^{+}}}{V} - \frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^{-}}}{V}}}{\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^{-}}}{V}}}} + 2\left(\frac{n^0_{Cu^{+}}}{V} - \frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^{-}}}{V}}\right) \\
V_{NH_3} &= \frac{V}{C^0_{NH_3} 10^{-3}} \left(\sqrt{K_{inst,[Cu(NH_3)_2]^{+}} \ \frac{\frac{n^0_{Cu^{+}}}{V} - \frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^{-}}}{V}}}{\frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^{-}}}{V}}}}\right. \\
&\quad \left. +2\left(\frac{n^0_{Cu^{+}}}{V} - \frac{K_{PS,CuBr}}{\frac{n^0_{Br^{-}}}{V}}\right)\right) \\
&= 13.67\, ml
\end{aligned}
$$

Esercizio 3

Un acido organico ha dato la seguente analisi elementare: H : 4.80%, C : 19.0%, O : 76.2% . L'acido contiene pure acqua di cristallizzazione pari al 28.6%. Il suo peso molecolare e' stato determinato mediante l'abbassamento

crioscopico: 6.52 g di sostanza sciolta in 120.0 g di acqua diedero un abbassamento della temperatura di congelamento di 0.801 C. Calcolare la formula molecolare dell'acido.
$k_{cr} = 1.86\ K\ kg/mol$

SVOLGIMENTO

Dati:

$(\%)_H$	4.8
$(\%)_C$	19.0
$(\%)_O$	76.2
$(\%)_{H_2O}$	28.6
G_1	6.52 g
G_2	120.0 g
ΔT	0.801 C
k_{cr}	1.86 $K\ kg/mol$

Altri simboli:

M	peso molecolare dell'acido in g/mol
M_H	peso atomico di H: 1 g/mol
M_C	peso atomico di C: 12 g/mol
M_O	peso atomico di O: 16 g/mol
M_{H_2O}	peso molecolare di H_2O: 18 g/mol
m	molalita'
n_{acido}	numero di moli di acido
n_{H_2O}	numero di moli di acqua
G_{acido}	peso dell'acido anidro in g
G_{H_2O}	peso dell'acqua di cristallizzazione in g

$$C_xH_yO_z \cdot nH_2O$$

NOTA: Le percentuali di H e O comprendono anche H e O presenti nell'acqua di cristallizzazione

$$\begin{aligned}
n &= \frac{n_{H_2O}}{n_{acido}} \\
&= \frac{\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}}{\frac{G_{acido}}{M}} \\
&= \frac{\frac{10^{-2}(\%)_{H_2O}G_1}{M_{H_2O}}}{\frac{10^{-2}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)G_1}{M}} \\
&= M\frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)} \qquad (1) \\
x &= \frac{10^{-2}(\%)_C\left(M+nM_{H_2O}\right)}{M_C}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{10^{-2}\,(\%)_C \left(M + \left(M \frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right) M_{H_2O}\right)}{M_C} \\
&= \frac{10^{-2}\,(\%)_C \left(M + M \frac{(\%)_{H_2O}}{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)}{M_C} \\
&= M \frac{10^{-2}\,(\%)_C \left(1 + \frac{(\%)_{H_2O}}{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)}{M_C} \qquad (2)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
y &= \frac{10^{-2}\,(\%)_H\,(M + nM_{H_2O})}{M_H} - 2n \\
&= \frac{10^{-2}\,(\%)_H \left(M + \left(M \frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right) M_{H_2O}\right)}{M_H} - 2M \frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)} \\
&= \frac{10^{-2}\,(\%)_H \left(M + M \frac{(\%)_{H_2O}}{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)}{M_H} - 2M \frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)} \\
&= M \left(\frac{10^{-2}\,(\%)_H \left(1 + \frac{(\%)_{H_2O}}{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)}{M_H} - 2 \frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right) \qquad (3) \\
z &= \frac{10^{-2}\,(\%)_O\,(M + nM_{H_2O})}{M_O} - n \\
&= \frac{10^{-2}\,(\%)_H \left(M + \left(M \frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right) M_{H_2O}\right)}{M_H} - M \frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)} \\
&= \frac{10^{-2}\,(\%)_H \left(M + M \frac{(\%)_{H_2O}}{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)}{M_H} - M \frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)} \\
&= M \left(\frac{10^{-2}\,(\%)_H \left(1 + \frac{(\%)_{H_2O}}{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)}{M_H} - \frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right) \qquad (4)
\end{aligned}
$$

Per trovare M (la costante di ionizzazione acida non e' data, per cui si assume che l'acido sia indissociato):

$$
\begin{aligned}
\Delta T &= k_{cr} m \\
&= k_{cr} \frac{n_{acido}}{10^{-3}\,(G_2 + G_{H_2O})} \\
&= k_{cr} \frac{\frac{G_{acido}}{M}}{10^{-3}\,(G_2 + G_{H_2O})}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= k_{cr}\frac{\frac{10^{-2}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)G_1}{M}}{10^{-3}\left(G_2+10^{-2}(\%)_{H_2O}G_1\right)}\\
&= k_{cr}\frac{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)G_1}{10^{-1}\left(G_2+10^{-2}(\%)_{H_2O}G_1\right)}\frac{1}{M}\\
M &= \frac{k_{cr}}{\Delta T}\frac{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)G_1}{10^{-1}\left(G_2+10^{-2}(\%)_{H_2O}G_1\right)}
\end{aligned}
$$

Sostituendo nelle (1), (2), (3) e (4) si ottiene:

$$
\begin{aligned}
n &= \left(\frac{k_{cr}}{\Delta T}\frac{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)G_1}{10^{-1}\left(G_2+10^{-2}(\%)_{H_2O}G_1\right)}\right)\frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\\
&= 1.96\\
x &= \frac{k_{cr}}{\Delta T}\frac{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)G_1}{10^{-1}\left(G_2+10^{-2}(\%)_{H_2O}G_1\right)}\frac{10^{-2}(\%)_C\left(1+\frac{(\%)_{H_2O}}{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)}{M_C}\\
&= 1.97\\
y &= \frac{k_{cr}}{\Delta T}\frac{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)G_1}{10^{-1}\left(G_2+10^{-2}(\%)_{H_2O}G_1\right)}\left(\frac{10^{-2}(\%)_H\left(1+\frac{(\%)_{H_2O}}{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)}{M_H}-2\frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)\\
&= 1.99\\
z &= \frac{k_{cr}}{\Delta T}\frac{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)G_1}{10^{-1}\left(G_2+10^{-2}(\%)_{H_2O}G_1\right)}\left(\frac{10^{-2}(\%)_H\left(1+\frac{(\%)_{H_2O}}{\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)}{M_H}-\frac{(\%)_{H_2O}}{M_{H_2O}\left(100-(\%)_{H_2O}\right)}\right)\\
&= 3.95
\end{aligned}
$$

$$C_2H_2O_4\cdot 2H_2O$$

Esercizio 4

Delle seguenti specie chimiche definire la struttura molecolare (teoria di Lewis) e la corrispondente geometria (teoria VSEPR):

$$H_2S \qquad NOCl \qquad I_3^- \qquad [BrF_4]^- \qquad TeCl_4$$

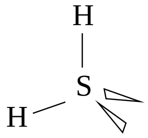
SVOLGIMENTO

$$H_2S$$

Elettroni di valenza	
S	6
H	2×1
totale	8

Struttura di Lewis:

$$H-\overline{\underline{S}}-H$$

Determinazione della geometria	
coppie strutturali	4
geometria delle coppie strutturali	tetraedrica
modello	
coppie di non legame	2
geometria molecolare	angolata

NOCl

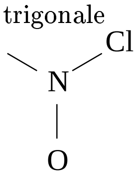
Elettroni di valenza	
N	5
O	6
Cl	7
totale	18

Struttura di Lewis:

$$|\overline{\underline{O}}-\overline{N}-\overline{\underline{Cl}}|$$

$$\downarrow$$

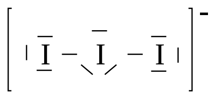
$$|\overline{O}=\overline{N}-\overline{\underline{Cl}}|$$

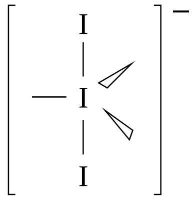
Determinazione della geometria	
coppie strutturali	3
geometria delle coppie strutturali	trigonale
modello	
coppie di non legame	1
geometria molecolare	angolata

I_3^-

Elettroni di valenza	
I	3×7
carica	1
totale	22

Struttura di Lewis:

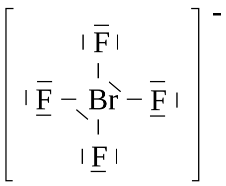


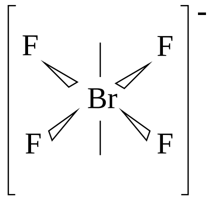
Determinazione della geometria	
coppie strutturali	5
geometria delle coppie strutturali	bipiramidale trigonale
modello	
coppie di non legame	3
geometria molecolare	lineare

$[BrF_4]^-$

Elettroni di valenza	
Br	7
F	4×7
carica	1
totale	36

Struttura di Lewis:

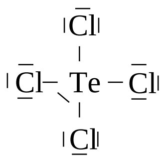


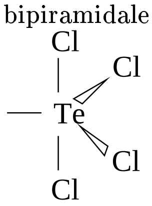
Determinazione della geometria	
coppie strutturali	6
geometria delle coppie strutturali	ottaedrica
modello	
coppie di non legame	2
geometria molecolare	planare quadrata

$TeCl_4$

Elettroni di valenza	
Te	6
Cl	4×7
totale	34

Struttura di Lewis:



Determinazione della geometria	
coppie strutturali	5
geometria delle coppie strutturali	bipiramidale trigonale
modello	
coppie di non legame	1
geometria molecolare	tetraedrica distorta

Esercizio 5

Scrivere e bilanciare in forma molecolare completa le seguenti reazioni di ossidoriduzione:

a. arsenico + clorato di sodio + idrossido di sodio = arseniato di sodio + cloruro di sodio + acqua

b. ioduro di rame (I) (insolubile) + perossido di idrogeno + idrossido di potassio = idrossido di rame (II) (insolubile) + iodato di potassio + acqua

c. permanganato di potassio + glucosio ($C_6H_{12}O_6$) + acido solforico = solfato di manganese (II) + diossido di carbonio + solfato di potassio + acqua

SVOLGIMENTO

(a)

Reazione non bilanciata:

$$As + NaClO_3 + NaOH \rightleftharpoons Na_3AsO_4 + NaCl + H_2O$$

$$\begin{array}{rccccr}
\text{OX:} & As + 8OH^- & \rightleftharpoons & AsO_4^{3-} + 5e^- + 4H_2O & \times 6 \\
\text{RED:} & ClO_3^- + 6e^- + 3H_2O & \rightleftharpoons & Cl^- + 6OH^- & \times 5 \\
\hline
& 6As + 48OH^- + 5ClO_3^- + 15H_2O & \rightleftharpoons & 6AsO_4^{3-} + 24H_2O + 5Cl^- + 30OH^- & \\
& 6As + 18OH^- + 5ClO_3^- & \rightleftharpoons & 6AsO_4^{3-} + 9H_2O + 5Cl^- & \\
& 6As + 18NaOH + 5NaClO_3 & \rightleftharpoons & 6Na_3AsO_4 + 9H_2O + 5NaCl &
\end{array}$$

(b)

Reazione non bilanciata:

$$CuI + H_2O_2 + KOH \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + KIO_3 + H_2O$$

NOTA: Sia Cu che I in CuI si ossidano

$$\begin{array}{rccccr}
\text{OX:} & CuI + 8OH^- & \rightleftharpoons & Cu(OH)_2 + IO_3^- + 7e^- + 3H_2O & \times 2 \\
\text{RED:} & H_2O_2 + 2e^- & \rightleftharpoons & 2OH^- & \times 7 \\
\hline
& 2CuI + 16OH^- + 7H_2O_2 & \rightleftharpoons & 2Cu(OH)_2 + 2IO_3^- + 6H_2O + 14OH^- & \\
& 2CuI + 2OH^- + 7H_2O_2 & \rightleftharpoons & 2Cu(OH)_2 + 2IO_3^- + 6H_2O & \\
& 2CuI + 2KOH + 7H_2O_2 & \rightleftharpoons & 2Cu(OH)_2 + 2KIO_3 + 6H_2O &
\end{array}$$

(c)

Reazione non bilanciata:

$$KMnO_4 + C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4 \rightleftharpoons MnSO_4 + CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{rccccr}
\text{OX:} & C_6H_{12}O_6 + 6H_2O & \rightleftharpoons & 6CO_2 + 24e^- + 24H^+ & \times 5 \\
\text{RED:} & MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ & \rightleftharpoons & Mn^{2+} + 4H_2O & \times 24 \\
\hline
& 5C_6H_{12}O_6 + 30H_2O + 24MnO_4^- + 192H^+ & \rightleftharpoons & 30CO_2 + 120H^+ + 24Mn^{2+} + 96H_2O & \\
& 5C_6H_{12}O_6 + 24MnO_4^- + 72H^+ & \rightleftharpoons & 30CO_2 + 24Mn^{2+} + 66H_2O & \\
& 5C_6H_{12}O_6 + 24KMnO_4 + 36H_2SO_4 & \rightleftharpoons & 30CO_2 + 24MnSO_4 + 66H_2O + 12K_2SO_4 &
\end{array}$$

2^a Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica – Sessione Estiva – a.a. 1996-1997

Esercizio 1

L'abbassamento relativo della pressione di vapore di una soluzione ottenuta sciogliendo 2.85 g di un soluto indissociato non volatile in 75.0 ml di benzene, C_6H_6, (d = 0.879 g/ml) e' di 0.0186. Determinare la massa molecolare del soluto e la concentrazione molare della soluzione, sapendo che la sua densita' e' 0.901 g/ml.

SVOLGIMENTO

Dati:

G	2.85 g
V	75.0 ml
$d_{C_6H_6}$	0.879 g/ml
$\frac{\Delta P}{P^0}$	0.0186
d_{soluz}	0.901 g/ml

Altri simboli:

M	peso molecolare cercato, in g/mol
n	numero di moli del soluto
x	frazione molare del soluto
$n_{C_6H_6}$	numero di moli di benzene
$G_{C_6H_6}$	peso di C_6H_6 in g
$M_{C_6H_6}$	peso molecolare di C_6H_6: 78 g/mol
C	concentrazione molare cercata (mol/l)
V_{soluz}	volume della soluzione, in l

Calcolo del peso molecolare

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta P}{P^0} &= x \\
&= \frac{n}{n + n_{C_6H_6}} \\
&= \frac{1}{1 + \frac{n_{C_6H_6}}{n}} \\
\frac{1}{\frac{\Delta P}{P^0}} &= 1 + \frac{n_{C_6H_6}}{n} \\
\frac{n_{C_6H_6}}{n} &= \frac{1}{\frac{\Delta P}{P^0}} - 1 \\
\frac{n}{n_{C_6H_6}} &= \frac{1}{\frac{1}{\frac{\Delta P}{P^0}} - 1} \\
n &= \frac{n_{C_6H_6}}{\frac{1}{\frac{\Delta P}{P^0}} - 1}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\frac{G_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}}}{\frac{1}{\frac{\Delta P}{P^0}} - 1} \\
&= \frac{\frac{Vd_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}}}{\frac{1}{\frac{\Delta P}{P^0}} - 1} \\
\frac{G}{M} &= \frac{\frac{Vd_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}}}{\frac{1}{\frac{\Delta P}{P^0}} - 1} \\
\frac{M}{G} &= \frac{\frac{1}{\frac{\Delta P}{P^0}} - 1}{\frac{Vd_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}}} \\
M &= G\frac{\frac{1}{\frac{\Delta P}{P^0}} - 1}{\frac{Vd_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}}} \\
&= 177.92\ g/mol
\end{aligned}
$$

Calcolo della concentrazione molare

$$
\begin{aligned}
C &= \frac{n}{V_{soluz}} \\
&= \frac{\frac{G}{M}}{\frac{G_{soluz}}{d_{soluz}}10^{-3}} \\
&= \frac{\frac{G}{M}}{\frac{G_{C_6H_6}+G}{d_{soluz}}10^{-3}} \\
&= \frac{\frac{G}{M}}{\frac{Vd_{C_6H_6}+G}{d_{soluz}}10^{-3}} \\
&= 0.21\ mol/l
\end{aligned}
$$

Esercizio 2

Calcolare quale volume di cloro gassoso puo' essere prodotto, a $25\ C$ e $1.0\ atm$, dalla reazione quantitativa di un grammo di permanganato di potassio in presenza di acido cloridrico. Scrivere la reazione in forma molecolare completa e bilanciata.

SVOLGIMENTO

Dati:

T $25\ C = 298\ K$

P $1.0\ atm$

G $1.0\ g$

Altri simboli:

V	volume cercato in l
n_{Cl_2}	numero di moli di Cl_2
n_{KMnO_4}	numero di moli di $KMnO_4$
M_{KMnO_4}	peso molecolare di $KMnO_4$: 157.95 g/mol

Reazione non bilanciata:

$$KMnO_4 + HCl \rightleftharpoons MnCl_2 + Cl_2 + KCl$$

$$\begin{array}{rccccr}
\text{OX:} & 2Cl^- & \rightleftharpoons & Cl_2 + 2e^- & \times 5 \\
\text{RED:} & MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ & \rightleftharpoons & Mn^{2+} + 4H_2O & \times 2 \\
\hline
 & 10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ & \rightleftharpoons & 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O & \\
 & 16HCl + 2KMnO_4 & \rightleftharpoons & 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 8H_2O + 2KCl &
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
V &= n_{Cl_2}\frac{RT}{P} \\
&= \frac{5}{2}n_{KMnO_4}\frac{RT}{P} \\
&= \frac{5}{2}\frac{G}{M_{KMnO_4}}\frac{RT}{P} \\
&= 0.387\ l
\end{aligned}$$

Esercizio 3

Usando una corrente di 3.0 A calcolare quante ore occorrono per:

a. decomporre 36.0 g di acqua

b. depositare da un litro di una soluzione 0.01 M di $Cu(NO_3)_2$ tutto il rame

Determinare infine il pH finale quando, nel caso (b), tutto il rame e' stato depositato.

SVOLGIMENTO

Dati:

i	3.0 A
G_{H_2O}	36.0 g
V	1.0 l
$C^0_{Cu(NO_3)_2}$	0.01 M

Altri simboli:

t	tempo cercato in h
Q	carica elettrica in C
F	costante di Faraday: 96500 C/mol
n_{el}	numero di moli di elettroni
n_{H_2O}	numero di moli di H_2O
$n_{H_2O,cat}$	numero di moli di H_2O prodotte al catodo
$n_{H_2O,an}$	numero di moli di H_2O prodotte all'anodo
M_{H_2O}	peso molecolare di H_2O: 18 g/mol
$n_{Cu^{2+}}$	numero di moli di ioni Cu^{2+}
n_{H^+}	numero di moli di ioni H^+

(a)

$$\begin{array}{lccc}
\text{Catodo:} & 2H_2O + 2e^- & \rightleftharpoons & 2OH^- + H_2 \\
\text{Anodo:} & H_2O & \rightleftharpoons & \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \\
\hline
 & 3H_2O & \rightleftharpoons & 2OH^- + H_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \\
 & 3H_2O & \rightleftharpoons & H_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O \\
 & H_2O & \rightleftharpoons & H_2 + \frac{1}{2}O_2
\end{array}$$

NOTA: Si assume che la cella da elettrolisi non sia divisa di modo che gli ioni ossidrile prodotti al catodo si combinano con gli ioni idrogeno prodotti all'anodo per ridare acqua: cio' fa si' che il passaggio di 2 moli di elettroni decomponga una sola mole di acqua.

$$\begin{aligned}
i &= \frac{Q}{3600t} \\
t &= \frac{1}{3600}\frac{Q}{i} \\
&= \frac{1}{3600}\frac{n_{el}F}{i} \\
&= \frac{1}{3600}\frac{2n_{H_2O}F}{i} \\
&= \frac{1}{3600}\frac{2\frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}}{i} \\
&= 35.74\ h
\end{aligned}$$

(b)

$$\begin{array}{lccc}
\text{Catodo:} & Cu^{2+} + 2e^- & \rightleftharpoons & Cu \\
\text{Anodo:} & H_2O & \rightleftharpoons & \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \\
\hline
 & Cu^{2+} + H_2O & \rightleftharpoons & Cu + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
i &= \frac{Q}{3600t} \\
t &= \frac{1}{3600}\frac{Q}{i}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{3600}\frac{n_{el}F}{i}\\
&= \frac{1}{3600}\frac{2n_{Cu^{2+}}F}{i}\\
&= \frac{1}{3600}\frac{2C^0_{Cu(NO_3)_2}VF}{i}\\
&= 0.179\ h
\end{aligned}
$$

Calcolo del pH

$$
\begin{aligned}
pH &= -\log\left([H^+]\right)\\
&= -\log\left(\frac{n_{H^+}}{V}\right)\\
&= -\log\left(\frac{2n_{Cu^{2+}}}{V}\right)\\
&= -\log\left(\frac{2C^0_{Cu^{2+}}V}{V}\right)\\
&= -\log\left(2C^0_{Cu^{2+}}\right)\\
&= 1.70
\end{aligned}
$$

Esercizio 4

Si hanno a disposizione delle soluzioni, tutte 0.1 M, di acido acetico, acido cloridrico, ammoniaca e idrossido di sodio. Preparare un litro di una soluzione tampone a $pH = 10.0$ scegliendo le soluzioni appropriate e calcolando gli opportuni volumi.
$K_{CH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$

SVOLGIMENTO

Dati:

$C^0_{CH_3COOH}$	0.1 M
C^0_{HCl}	0.1 M
$C^0_{NH_3}$	0.1 M
C^0_{NaOH}	0.1 M
V	1.0 l
pH	10.0
K_{CH_3COOH}	1.8×10^{-5}
K_{NH_3}	1.8×10^{-5}

Altri simboli:

V_{NH_3}	volume di ammoniaca in l
V_{HCl}	volume di HCl in l
K_w	costante di autoionizzazione dell'acqua: 1×10^{-14}

Il pH che si vuole ottenere e' basico: si dovra' preparare quindi un tampone ammoniacale. L'opportuna quantita' di ione NH_4^+ si genera facendo reagire l'ammoniaca con l'acido cloridrico.

$$\begin{array}{lllll}
 & NH_3 & +H^+ & \overset{K}{\rightleftharpoons} & NH_4^+ \\
t=0 & [NH_3]_{t=0} & [H^+]_{t=0} & & 0 \\
t=\infty & [NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]) & [H^+] & & [H^+]_{t=0} - [H^+]
\end{array}$$

$$K = \frac{[H^+]_{t=0} - [H^+]}{([NH_3]_{t=0} - ([H^+]_{t=0} - [H^+]))\,[H^+]}$$

NOTA:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} \\
&= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H^+][OH^-]} \\
&= \frac{K_{NH_3}}{K_w}
\end{aligned}$$

Inoltre:

$$\begin{aligned}
[H^+] &= 10^{-pH} \to 0 \\
&\Rightarrow [H^+]_{t=0} - [H^+] \approx [H^+]_{t=0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K = \frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})\,[H^+]} \\
[H^+]\frac{K_{NH_3}}{K_w} &\approx \frac{[H^+]_{t=0}}{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})} \\
\frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} &\approx \frac{([NH_3]_{t=0} - [H^+]_{t=0})}{[H^+]_{t=0}} \\
\frac{[NH_3]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} - 1 &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} \\
\frac{[NH_3]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}[H^+]} + 1 \\
\frac{[NH_3]_{t=0}}{[H^+]_{t=0}} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH}} + 1 \\
\frac{\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{V_{NH_3}+V_{HCl}}}{\frac{C^0_{HCl}V_{HCl}}{V_{NH_3}+V_{HCl}}} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH}} + 1 \\
\frac{C^0_{NH_3}V_{NH_3}}{C^0_{HCl}V_{HCl}} &\approx \frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH}} + 1 \\
\frac{V_{NH_3}}{V_{HCl}} &\approx \frac{C^0_{HCl}}{C^0_{NH_3}}\frac{K_w}{K_{NH_3}10^{-pH}} + 1
\end{aligned}$$

Il vincolo su scritto deve essere verificato assieme a quello riguardante il volume totale della soluzione tampone da preparare:

$$\begin{cases} \dfrac{V_{NH_3}}{V_{HCl}} \approx \dfrac{C^0_{HCl}}{C^0_{NH_3}} \dfrac{K_w}{K_{NH_3} 10^{-pH}} + 1 & (1) \\ V_{NH_3} + V_{HCl} = 1 & (2) \end{cases}$$

Riscrivendo la (1) come:

$$V_{NH_3} - V_{HCl} \left(\frac{C^0_{HCl}}{C^0_{NH_3}} \frac{K_w}{K_{NH_3} 10^{-pH}} + 1 \right) = 0$$

e sottraendola dalla (2):

$$\begin{aligned} V_{HCl} + V_{HCl} \left(\frac{C^0_{HCl}}{C^0_{NH_3}} \frac{K_w}{K_{NH_3} 10^{-pH}} + 1 \right) &= 1 \\ V_{HCl} \left(1 + \left(\frac{C^0_{HCl}}{C^0_{NH_3}} \frac{K_w}{K_{NH_3} 10^{-pH}} + 1 \right) \right) &= 1 \\ V_{HCl} &= \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{C^0_{HCl}}{C^0_{NH_3}} \frac{K_w}{K_{NH_3} 10^{-pH}} + 1 \right) \right)} \\ &= 0.132\, l \end{aligned}$$

Dalla (2):

$$\begin{aligned} V_{NH_3} &= 1 - V_{HCl} \\ &= 0.868\, l \end{aligned}$$

Esercizio 5

Si calcoli quanti grammi di Ag_2CrO_4 si sciolgono in 50 ml di acqua pura ed in 250 ml di una soluzione 0.42 M di K_2CrO_4. Si determini inoltre la concentrazione dello ione Ag^+ nelle due soluzioni (l'aggiunta del sale non fa variare il volume delle soluzioni).
$K_{PS,Ag_2CrO_4} = 1.9 \times 10^{-12}$

SVOLGIMENTO

Dati:

V_{H_2O}	$250\, ml = 0.25\, l$
$C^0_{K_2CrO_4}$	$0.42\, mol/l$
$V_{K_2CrO_4}$	$250\, ml = 0.25\, l$
K_{PS,Ag_2CrO_4}	1.9×10^{-12}

Altri simboli:

$G_{Ag_2CrO_4}$	peso di Ag_2CrO_4 in g
$n_{Ag_2CrO_4}$	numero di moli di Ag_2CrO_4
$M_{Ag_2CrO_4}$	peso molecolare di Ag_2CrO_4: 331.74 g/mol
n_{Ag^+}	numero di moli di ioni Ag^+

Calcolo della solubilita' e di $[\mathbf{Ag^+}]$ in acqua pura

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$\begin{aligned} G_{Ag_2CrO_4} &= M_{Ag_2CrO_4} n_{Ag_2CrO_4} \\ &= M_{Ag_2CrO_4} \frac{1}{2} n_{Ag^+} \\ &= M_{Ag_2CrO_4} \frac{1}{2} [Ag^+] V_{H_2O} \end{aligned} \tag{1}$$

Per trovare $[Ag^+]$:

$$\begin{aligned} K_{PS,Ag_2CrO_4} &= [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \\ &= [Ag^+]^2 \left(\frac{1}{2} [Ag^+] \right) \\ &= \frac{1}{2} [Ag^+]^3 \\ [Ag^+]^3 &= 2K_{PS,Ag_2CrO_4} \\ [Ag^+] &= \sqrt[3]{2K_{PS,Ag_2CrO_4}} \\ &= 1.56 \times 10^{-4}\ mol/l \end{aligned}$$

Sostituendo nella (1):

$$\begin{aligned} G_{Ag_2CrO_4} &= M_{Ag_2CrO_4} \frac{1}{2} \sqrt[3]{2K_{PS,Ag_2CrO_4}} V_{H_2O} \\ &= 6.47 \times 10^{-3}\ g \end{aligned}$$

Calcolo della solubilita' e di $[\mathbf{Ag^+}]$ in presenza di $\mathbf{K_2CrO_4}$

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$\begin{aligned} G_{Ag_2CrO_4} &= M_{Ag_2CrO_4} n_{Ag_2CrO_4} \\ &= M_{Ag_2CrO_4} \frac{1}{2} n_{Ag^+} \\ &= M_{Ag_2CrO_4} \frac{1}{2} [Ag^+] V_{K_2CrO_4} \end{aligned} \tag{2}$$

Per trovare $[Ag^+]$:

$$
\begin{array}{llll}
 & Ag_2CrO_4 \overset{K_{PS,Ag_2CrO_4}}{\rightleftharpoons} & 2Ag^+ & +CrO_4^{2-} \\
t=0 & & 0 & [CrO_4^{2-}]_{t=0} \\
t=\infty & & [Ag^+] & [CrO_4^{2-}]_{t=0} + \frac{1}{2}[Ag^+]
\end{array}
$$

$$
\begin{aligned}
K_{PS,Ag_2CrO_4} &= [Ag^+]^2 \left([CrO_4^{2-}]_{t=0} + \frac{1}{2}[Ag^+] \right) \\
&= [Ag^+]^2 \left(C^0_{K_2CrO_4} + \frac{1}{2}[Ag^+] \right)
\end{aligned}
$$

NOTA:

$$
K_{PS,Ag_2CrO_4} \to 0
$$

$$
\Rightarrow \quad C^0_{K_2CrO_4} + \frac{1}{2}[Ag^+] \approx C^0_{K_2CrO_4}
$$

Quindi:

$$
\begin{aligned}
K_{PS,Ag_2CrO_4} &\approx [Ag^+]^2 C^0_{K_2CrO_4} \\
[Ag^+]^2 &\approx \frac{K_{PS,Ag_2CrO_4}}{C^0_{K_2CrO_4}} \\
[Ag^+] &\approx \sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2CrO_4}}{C^0_{K_2CrO_4}}} \\
&= 2.13 \times 10^{-6} \; mol/l
\end{aligned}
$$

Sostituendo nella (2):

$$
\begin{aligned}
G_{Ag_2CrO_4} &= M_{Ag_2CrO_4} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_{PS,Ag_2CrO_4}}{C^0_{K_2CrO_4}}} V_{K_2CrO_4} \\
&= 8.82 \times 10^{-5} \; g
\end{aligned}
$$