FACOLTÀ DI FARMACIA E MEDICINA

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica 19 settembre 2023 COMPITO 1

La durata della prova scritta è fissata in un'ora e mezza. Non è ammessa la consultazione di testi ed appunti di Chimica e di Stechiometria

1. In un recipiente vuoto del volume di 2,00 L si introduce, alla temperatura di 250 K, un certo numero di moli di AB₅. Quando si stabilisce l'equilibrio:

$$AB_{5(g)} \rightleftarrows AB_{3(g)} + B_{2(g)}$$

il grado di dissociazione di AB5 risulta 0,300 e la pressione totale 5,85 atm. Calcolare:

- 1) Le moli iniziali di AB5 e la Kc dell'equilibrio.
- 2) Quante moli di B₂ è necessario aggiungere all'inizio affinché il grado di dissociazione di AB₅ si dimezzi.
- 2. Una soluzione A di HClO ha una concentrazione 0,120 M. Determinare:
 - 1) Il pH della soluzione A;
 - 2) I mL di una soluzione di KOH 0.050 M da aggiungere a 80.0 mL di soluzione A per ottenere una soluzione tampone avente pH = 8.00

Considerare additivi i volumi. (K_a HClO = 3.0×10^{-8}).

3. La seguente pila produce a 25°C una f.e.m di 0,90 V:

+	Α	В	-
Ag	Ag ₂ CrO ₄	PbCrO ₄	Pb
	Soluzione satura	Soluzione satura	

Calcolare il potenziale standard della coppia redox Pb²⁺/Pb sapendo che E⁰(Ag⁺/Ag) = +0,80 V. Calcolare inoltre la f.e.m. della pila in seguito all'aggiunta nel semielemento A di K₂CrO₄ fino a raggiungere una concentrazione di 0,020 M. $K_s(Ag_2CrO_4) = 1,2 \times 10^{-12}$; $K_s(PbCrO_4) = 1,8 \times 10^{-14}$

FACOLTÀ DI FARMACIA E MEDICINA

Prova scritta di Chimica Generale ed Inorganica 19 settembre 2023 COMPITO 2

La durata della prova scritta è fissata in un'ora e mezza. Non è ammessa la consultazione di testi ed appunti di Chimica e di Stechiometria

1. Ad una certa temperatura T, la Kc dell'equilibrio gassoso omogeneo:

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$$

è pari a $1,64 \cdot 10^{-3}$.

In un recipiente vuoto del volume di 3,20 L si introducono 0,250 moli di COCl₂. Calcolare:

- 1) Il grado di dissociazione di COCl₂ all'equilibrio.
- 2) Quante moli di Cl₂ è necessario aggiungere nelle condizioni iniziali affinché il grado di dissociazione di COCl₂ si riduca del 20%.
- 2. Una soluzione A di KClO ha una concentrazione 0,100 M. Determinare:
 - 1) Il pH della soluzione A;
 - 2) I mL di una soluzione di HCl 0.080 M da aggiungere a 100.0 mL di soluzione A per ottenere una soluzione tampone avente pH = 9.00

Considerare additivi i volumi. (K_a HClO = 3.0×10^{-8}).

3. La seguente pila produce a 25°C una f.e.m di 0,125 V:

+	A	В	-
Fe	Fe(NO ₃) ₂	FeCO ₃	Fe
	0,100 M	Soluzione satura	

Calcolare la K_s di FeCO₃. Calcolare inoltre la f.e.m. della pila in seguito all'aggiunta nel semielemento A di Na₂CO₃ equivalente ad una concentrazione iniziale di 0,300 M.

Svolgimento 1-1

1)
$$AB_{5(g)} \rightleftharpoons AB_{3(g)} + B_{2(g)}$$

In.
$$n_i$$
 _ _

Eq.
$$n_i(1-\alpha)$$
 $n_i\alpha$ $n_i\alpha$

$$n_{\text{tot}} = PV / RT = (5.85 \cdot 2.00) / (0.0821 \cdot 250) = 0.570$$

$$n_{tot} = n_i(1+\alpha) \rightarrow n_i = n_{tot}/(1+\alpha) = 0.570/(1+0.300) = 0.438$$

$$K_c = \underbrace{[AB_3][B_2]}_{[AB_5]} = \underbrace{(0,1314/2)^2}_{0,3066/2} = 0,0282 \text{ M}$$

2)
$$AB_{5(g)} \rightleftharpoons AB_{3(g)} + B_{2(g)}$$

In.
$$n_i$$
 x

Eq.
$$n_i(1-\alpha)$$
 $n_i\alpha$ $x+n_i\alpha$

$$AB_5 = n_i(1-\alpha) = 0.438(1 - 0.15) = 0.372$$

$$AB_3 = n_i \alpha = 0.438 \cdot 0.15 = 0.0657$$

$$B_2 = x + n_i \alpha = x + 0.0657$$

$$K_c = \underbrace{[AB_3][B_2]}_{[AB_5]} = \underbrace{(0,0657/2) \cdot [(x+0,0657)/2]}_{0,372/2} = 0,0282$$

$$x = 0.254$$

Svolgimento 1-2

1)
$$[H_3O^+] = \sqrt[2]{K_a \times ca} = \sqrt[2]{3.0 \times 10^{-8} \times 0.120} = 6.0 \times 10^{-5}.$$
 pH = 4.22

2) le moli di HClO in 80 mL di soluzione A sono = $M \times V = 0,120 \times 0,080 = 0,0096$ moli. Per preparare una soluzione tampone a pH = $8,00 \text{ [H}_3\text{O}^+\text{]} = 10^{-8}$ moli/L

$$[H_3O^+] = 10^{-8} = K_a \times \frac{ca}{cs} = 3.0 \times 10^{-8} \times \frac{0.0096 - x}{x} = 10^{-8}$$

x = 0,0072 moli di KOH da aggiungere per ottenere una soluzione tampone con pH = 8,00 che corrispondono a $V = \frac{moli}{M} = \frac{0,0072}{0,0500} = 0,144$ L ossia **144,0 mL** di sol di KOH

Svolgimento 1-3

Iniziamo con il calcolare le concentrazioni di Ag⁺ e Pb²⁺ nella pila.

$$Ag_2CrO_4$$
 \rightleftarrows $2Ag^+$ + CrO_4^{2-}
 $2s$ s

$$Ks(Ag_2CrO_4) = 4s^3$$

$$[Ag^+] = 2s = 2(Ks/4)^{1/3} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

PbCrO₄
$$\rightleftarrows$$
 Pb²⁺ + CrO₄²⁻ s' s'

$$Ks(PbCrO_4) = s^2$$

$$[Pb^{2+}] = s' = Ks^{1/2} = 1,34 \ 10^{-7} M$$

$$\begin{aligned} \text{f.e.m.} &= E_c - E_a = E^0 (Ag^+ / Ag) + 0,0592 \text{ x log } [Ag^+] - (E^0 (Pb^{2+} / Pb) + 0,0592 / 2 \text{ x log } [Pb^{2+}]) \\ 0,90 &= 0,80 - 0,23 - (E^0 (Pb^{2+} / Pb) - 0,20) = > E^0 (Pb^{2+} / Pb) = -0,13 \text{ V} \end{aligned}$$

Consideriamo ora l'aggiunta di K₂CrO₄ che presenta uno ione in comune con il sale poco solubile Ag₂CrO₄.

$$Ag_2CrO_4$$
 \rightleftarrows $2Ag^+$ + CrO_4^{2-} $2s^{"}$ $s^{"} + 0,020$

$$Ks(Ag_2CrO_4) = 4s^{*'2} (s^{*'} + 0.020) \approx 4s^{*'2} \times 0.020 \implies [Ag^+] = 2s^{*'} = 2(Ks/0.080)^{1/2} = 7.74 \times 10^{-6} M$$

$$f.e.m.' = E_c - E_a = E^0(Ag^+/Ag) + 0.0592 \ x \ log \ [Ag^+] - (E^0(Pb^{2+}/Pb) + 0.0592/2 \ x \ log \ [Pb^{2+}]) = 0.83 \ V$$

Svolgimento 2-1

1)
$$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$$

In.
$$n_i$$
 _ _

Eq.
$$n_i(1-\alpha)$$
 $n_i\alpha$ $n_i\alpha$

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} - \frac{(n_i\alpha \ / V)^2}{n_i(1-\alpha)/V} = \frac{n_i\alpha^2}{V(1-\alpha)} = 1,64 \cdot 10^{-3}$$

Da cui:
$$n_i\alpha^2 + K_cV\alpha - K_cV = 0$$

$$0,250 \alpha^2 + 5,25 \cdot 10^{-3} \alpha - 5,25 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$\alpha_1 = 0,135$$

$$\alpha_2 = -0.156$$

2)
$$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$$

In.
$$n_i$$
 x

Eq.
$$n_i(1-\alpha)$$
 $n_i\alpha$ $x+n_i\alpha$

$$\alpha = (0.135 - 0.20 \cdot 0.135) = 0.108$$

$$COCl_2 = n_i(1-\alpha) = 0.250(1-0.108) = 0.223$$

$$CO = n_i \alpha = 0.250 \cdot 0.108 = 0.027$$

$$Cl_2 = x + n_i \alpha = x + 0.027$$

$$K_c = \underbrace{[CO][Cl_2]}_{ [COCl_2]} = \underbrace{(0,027/3,2) \cdot [(x+0,027)/3,2]}_{ 0,223/3,2} = 1,64 \cdot 10^{-3}$$

$$x = 0.0163$$

Svolgimento 2-2

1)
$$[OH^{-}] = \sqrt[2]{cb \times \frac{K_{w}}{K_{a}}} = \sqrt[2]{0,100 \times \frac{10^{-14}}{3,0 \times 10^{-8}}} = 1,8 \times 10^{-4} \quad pOH = 3,74 \quad pH = 10,26$$

2) le moli di KClO in 100 mL di soluzione A sono = $M \times V = 0,100 \times 0,100 = 0,0100$ moli. Si vuole ottenere una soluzione tampone avente pH = 9,00, [H₃O⁺] = 10^{-9} .

KClO + HCl
$$\rightarrow$$
 HClO + KCl

Inizio (n) 0,0100 x

Fine 0.0100 - x - x

$$[H_3O^+] = 10^{-9} = K_a \times \frac{ca}{cs} = 3.0 \times 10^{-8} \times \frac{x}{0.0100-} = 10^{-9}$$

 $x = 3,22 \times 10^{-4}$ moli di HCl da aggiungere per avere una soluzione tampone con pH = 9,00 che

corrispondono a
$$V = \frac{moli}{M} = \frac{3,22 \times 10^4}{0,080} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ L ossia } \underline{4,0 \text{ mL}} \text{ di sol di HCl}$$

Svolgimento 2-3

Si tratta di una pila a concentrazione. La concentrazione di $\mathrm{Fe^{2^+}}$ nel semielemento B dipende dalla Ks .

FeCO₃
$$\rightleftarrows$$
 Fe²⁺ + CO₃²⁻
s s
Ks(FeCO₃) = s² => [Fe²⁺]_B = s = Ks^{1/2}
f.e.m. = E_c-E_a = 0,0592/2 x log ([Fe²⁺]_A/ Ks^{1/2})
 $10^{2(\text{f.e.m})/0,0592.}$ = [Fe²⁺]_A/ Ks^{1/2} => Ks = 3,6 x 10⁻¹¹

Aggiunta nel semielemento A. In un litro:

Fe(NO₃)₂ + Na₂CO₃
$$\rightleftarrows$$
 FeCO₃ + 2NaNO₃
0,100 0,300
- 0,200 0,100 0,200
Da cui:

$$\begin{split} \text{FeCO}_3 & \rightleftarrows & \text{Fe}^{2^+} & + & \text{CO}_3^{2^-} \\ & \text{s'} & \text{s'} + 0,200 \\ & \text{Ks} = \text{s'}(\text{s'} + 0,200) \approx \text{s'} \times 0,200 & => \text{s'} = [\text{Fe}^{2^+}]_A = \text{Ks/0,200} = 1,8 \times 10^{-10} \text{ M} \end{split}$$

f.e.m.' =
$$0.0592/2 \times \log [Fe^{2+}]_B/[Fe^{2+}]_A = 0.134 \text{ V}$$

 $s = [Fe^{2+}]_B = Ks^{1/2} = 6 \times 10^{-6} M$