

1A=5D] Scrivete la reazione bilanciata di combustione completa di C₂H₆ (etano) in eccesso di ossigeno e rispondete, motivando opportunamente, alle seguenti domande:

- E' possibile individuare, senza ulteriori dati, l'equazione cinetica di questa reazione?
- Per questa reazione è più plausibile un meccanismo radicalico o invece un meccanismo che coinvolga, come intermedi, specie ioniche? Ipotizzate anche almeno un paio di intermedi ragionevoli che intervengono in questa reazione.
- Quale vi aspettate sia l'effetto di un aumento di temperatura sulla termodinamica e sulla cinetica di questa reazione? **(20 punti)**

Svolgimento: La reazione di combustione dell'etano è la seguente: $C_2H_{6(g)} + 7/2 O_{2(g)} \rightarrow 3H_2O_{(g)} + 2 CO_{2(g)}$

- Dalla struttura relativamente complessa delle molecole coinvolte (almeno nel caso dell'etano) e dai coefficienti stechiometrici nella reazione bilanciata, è del tutto evidente che non è possibile che si tratti di una reazione elementare nelle quali, all'atto reattivo, possono partecipare normalmente due, e raramente tre specie. Conseguentemente non è possibile individuare senza dati ulteriori, riguardanti le variazioni delle concentrazioni dei reagenti nel tempo, l'equazione cinetica per questa reazione.*
- Essendo il reagente un idrocarburo, sappiamo e possiamo facilmente verificare dalla sua formula di struttura, che è una molecola essenzialmente apolare e quindi molto poco reattiva in tutti i contesti ionici. Le reazioni che gli alcani danno sono praticamente solo di tipo radicaliche, con specie molto reattive. Possiamo immaginare molteplici radicali come intermedi di reazione: i più semplici sono $\cdot O\cdot$ atomico, $HO\cdot$, $CH_3\cdot$, $CH_3-CH_2\cdot$, $H\cdot$ atomico, $CH_3O\cdot$ etc...*
- Per quanto riguarda le termodinamica, questa reazione è estremamente esotermica ($\Delta H^\circ \ll 0$ mentre il ΔS° pesa relativamente poco, anche se in questo caso, essendo $\Delta n_{gas} > 0$, è > 0 , per cui si ha $\Delta G^\circ < 0$ sempre). Questo fa sì che la reazione sia spontanea, mantenendo valori di $\Delta G^\circ \ll 0$, per aumenti di temperatura dell'ordine di qualche centinaio di gradi rispetto a T_{amb} . Tuttavia, l'equilibrio tenderà ad essere un po' meno spostato a destra a temperature molto elevate, in quanto la reazione è esotermica. Possiamo notare che a temperature molto più elevate si dovrebbe tenere conto (per ragioni entropiche) anche della formazione di $CO_{(g)}$, ma questo è un altro discorso. Aumenti di temperature renderanno d'altra parte la reazione più veloce, aumentando (equazione di Arrhenius) la costante cinetica $k = A \exp(-E_a/RT)$.*

1B=5C] Scrivete la reazione bilanciata di combustione completa di C₃H₈ (propano) in eccesso di ossigeno e rispondete, motivando opportunamente, alle seguenti domande:

- E' possibile individuare, senza ulteriori dati, l'equazione cinetica di questa reazione?
- Per questa reazione è più plausibile un meccanismo radicalico o invece un meccanismo che coinvolga, come intermedi, specie ioniche? Ipotizzate anche almeno un paio di intermedi ragionevoli che intervengono in questa reazione.
- Quale vi aspettate sia l'effetto di un aumento di temperatura sulla termodinamica e sulla cinetica di questa reazione? **(20 punti)**

Svolgimento: La reazione di combustione del propano è la seguente: $C_3H_{8(g)} + 5 O_{2(g)} \rightarrow 4H_2O_{(g)} + 3 CO_{2(g)}$

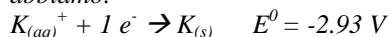
- Dalla struttura relativamente complessa delle molecole coinvolte (almeno nel caso del propano) e dai coefficienti stechiometrici nella reazione bilanciata, è del tutto evidente che non è possibile che si tratti di una reazione elementare nelle quali, all'atto reattivo, possono partecipare normalmente due, e raramente tre specie. Conseguentemente non è possibile individuare senza dati ulteriori, riguardanti le variazioni delle concentrazioni dei reagenti nel tempo, l'equazione cinetica per questa reazione.*
- Essendo il reagente un idrocarburo, sappiamo e possiamo facilmente verificare dalla sua formula di struttura, che è una molecola essenzialmente apolare e quindi molto poco reattiva in tutti i contesti ionici. Le reazioni che gli alcani danno sono praticamente solo di tipo radicaliche, con specie molto reattive. Possiamo immaginare molteplici radicali come intermedi di reazione: i più semplici sono $\cdot O\cdot$ atomico, $HO\cdot$, $CH_3\cdot$, $CH_3-CH_2\cdot$, $CH_3-CH\cdot-CH_3$, $CH_3-CH_2-CH_2\cdot$, $H\cdot$, $CH_3O\cdot$ etc.....*
- Per quanto riguarda le termodinamica, questa reazione è estremamente esotermica ($\Delta H^\circ \ll 0$ mentre il ΔS° pesa relativamente poco, anche se in questo caso, essendo $\Delta n_{gas} > 0$, è > 0 , per cui si ha $\Delta G^\circ < 0$ sempre). Questo fa sì che la reazione sia spontanea, mantenendo valori di $\Delta G^\circ \ll 0$, per aumenti di temperatura dell'ordine di qualche centinaio di gradi rispetto a T_{amb} . Tuttavia, l'equilibrio tenderà ad essere un po' meno spostato a destra a temperature molto elevate, in quanto la reazione è esotermica. Possiamo notare che a temperature molto più elevate si dovrebbe tenere conto (per ragioni entropiche) anche della formazione di $CO_{(g)}$, ma questo è un altro discorso. Aumenti di temperature renderanno d'altra parte la reazione più veloce, aumentando (equazione di Arrhenius) la costante cinetica $k = A \exp(-E_a/RT)$.*

2A=6D] Spiegare per quali ragioni i metalli del 1° gruppo sono tutti, allo stato metallico, molto reattivi. Discutete la preparazione di potassio metallico, considerando in particolare:

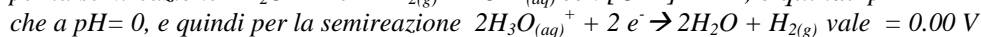
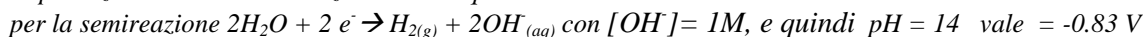
- se il potassio metallico può essere preparato in presenza di acqua
- se il pH della eventuale soluzione acquosa influisce sulla possibilità
- un possibile metodo di preparazione di potassio metallico che abbia buone probabilità di funzionare

(15 punti)

Svolgimento: I principali motivi che rendono molto reattivi i metalli del 1° gruppo sono il basso valore del potenziale di 1° ionizzazione (cui è associata una bassissima elettronegatività), e bassi valori della energia coesiva dei metalli legati al basso valore del rapporto (numero di elettroni di valenza)/atomo che partecipano al legame metallico, che implicano bassi punti di fusione del metallo. Questi fattori portano a valori dei potenziali standard di riduzione che collocano le coppie $M_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow M_{(s)}$ all'estremo inferiore della scala dei potenziali standard di riduzione e rendono estremamente difficile la riduzione di questi specie, presenti in natura unicamente nel loro stato di ossidazione +1, allo stato metallico con nr di ossidazione 0. Prendendo ad esempio il potassio abbiamo:



Il potenziale standard di riduzione dell'acqua:



Possiamo quindi concludere che, a qualsiasi pH, l'acqua eventualmente presente ossiderebbe a $K_{(aq)}^+$ l'eventuale $K_{(s)}$ che venisse a formarsi. Possiamo anche dire in modo equivalente, che l'acqua ha una tendenza a ridursi ad $H_{2(g)}$ molto maggiore di quella di $K_{(aq)}^+$ a $K_{(s)}$ e che nonostante possibili sovratensioni allo sviluppo di $H_{2(g)}$, sarà sempre l'acqua e non $K_{(aq)}^+$ a ridursi.

La preparazione di $K_{(s)}$ richiede l'elettrolisi di sali di potassio fusi, in assenza di acqua, operando in modo che i prodotti della ossidazione (al esempio di Cl^- a Cl_2 , ove si utilizzi KCl) non vengano per nessun motivo in contatto con il $K_{(l)}$ che si forma al catodo.

2B=6C] Spiegare per quali ragioni i metalli del 2° gruppo sono tutti, allo stato metallico, molto reattivi. Discutete la preparazione di calcio metallico, considerando in particolare:

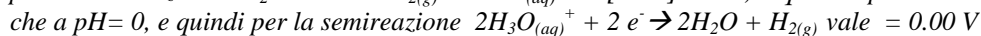
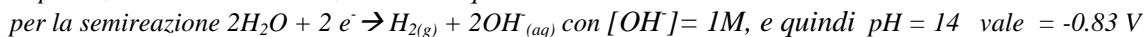
- se il calcio metallico può essere preparato in presenza di acqua
- se il pH della eventuale soluzione acquosa influisce sulla possibilità
- un possibile metodo di preparazione di calcio metallico che abbia buone probabilità di funzionare

(15 punti)

Svolgimento: I principali motivi che rendono molto reattivi i metalli del 2° gruppo sono il basso valore dei potenziali di 1° e 2° ionizzazione (cui è associata una bassissima elettronegatività), e bassi valori della energia coesiva dei metalli legati al basso valore del rapporto (numero di elettroni di valenza)/atomo che partecipano al legame metallico, che implicano bassi punti di fusione del metallo. Questi fattori portano a valori dei potenziali standard di riduzione che collocano le coppie $M_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow M_{(s)}$ all'estremo inferiore della scala dei potenziali standard di riduzione e rendono estremamente difficile la riduzione di questi specie, presenti in natura unicamente nel loro stato di ossidazione +2, allo stato metallico con nr di ossidazione 0. Prendendo ad esempio il calcio abbiamo:



Il potenziale standard di riduzione dell'acqua:



Possiamo quindi concludere che, a qualsiasi pH, l'acqua eventualmente presente ossiderebbe a $Ca_{(aq)}^{2+}$ l'eventuale $Ca_{(s)}$ che venisse a formarsi. Possiamo anche dire in modo equivalente, che l'acqua ha una tendenza a ridursi ad $H_{2(g)}$ molto maggiore di quella di $Ca_{(aq)}^{2+}$ a $Ca_{(s)}$ e che nonostante possibili sovratensioni allo sviluppo di $H_{2(g)}$, sarà sempre l'acqua e non $Ca_{(aq)}^{2+}$ a ridursi. La preparazione di $Ca_{(s)}$ richiede l'elettrolisi di sali di calcio fusi, in assenza di acqua, operando in modo che i prodotti della ossidazione (al esempio di Cl^- a Cl_2 , ove si utilizzi $CaCl_2$) non vengano per nessun motivo in contatto con il $Ca_{(l)}$ che si forma al catodo.

3A=1D] Ad 1.000 litri di soluzione satura di cloruro di piombo vengono aggiunti 100.0 ml di una soluzione 2.0 M di KCl. Sapendo che la K_{ps} del cloruro di piombo vale $1.60 \cdot 10^{-5}$, calcolare la concentrazione degli ioni Pb^{2+} e cloruro prima e dopo l'aggiunta. **(12 punti)**

Svolgimento: La reazione di precipitazione è: $Pb_{(aq)}^{2+} + 2 Cl_{(aq)}^- \rightleftharpoons PbCl_{2(s)} \quad [1]$

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

In una soluzione satura di un sale, la concentrazione degli ioni coinvolti può essere determinata attraverso la $K_{PS} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2$.

Se x è la concentrazione di $Pb^{2+}_{(aq)}$, all'equilibrio, si ha:

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

da cui si ottiene $x = 1.59 \cdot 10^{-2} M = [Pb^{2+}] = e [Cl^-] = 2x = 3.18 \cdot 10^{-2} M$.

Dopo l'aggiunta va considerata la presenza di Cl^- derivante da KCl . Le moli di KCl sono pari a $0.100 \text{ lt} \cdot 2.0 M = 2.00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$. Il volume complessivo dopo l'aggiunta sarà:

$$V = 1.000 \text{ lt} + 0.100 \text{ lt} = 1.100 \text{ lt}.$$

Pertanto la concentrazione di ioni Cl^- derivanti dall'aggiunta sarà: $1.82 \cdot 10^{-1} M$. Lo ione in comune sposta l'equilibrio diminuendo la solubilità di $PbCl_2$ spostando l'equilibrio di precipitazione [1] verso $PbCl_{2(s)}$ senza alterare la K_{PS} . Si ha:

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = x \cdot (2x + 1.82 \cdot 10^{-1})^2$$

Lo svolgimento completo porta ad una equazione del 3° grado ma è ragionevole ipotizzare che sia $x \ll 0.182 M$ per cui:

$$K_{PS} = x \cdot (0.182)^2 = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

da cui $x = 4.84 \cdot 10^{-4} M$ che effettivamente è $\ll 0.182 M$ confermando l'ipotesi fatta, e corrisponde a $[Pb^{2+}]$ dopo l'aggiunta.

3B=1C] Ad 1.000 litri di soluzione satura di cloruro di piombo vengono aggiunti 200.0 ml di una soluzione 2.0 M di $NaCl$. Sapendo che la K_{PS} del cloruro di piombo vale $1.60 \cdot 10^{-5}$, calcolare la concentrazione degli ioni Pb^{2+} e cloruro prima e dopo l'aggiunta. **(12 punti)**

Svolgimento: La reazione di precipitazione è: $Pb^{2+}_{(aq)} + 2 Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons PbCl_{2(s)}$ [1]

In una soluzione satura di un sale, la concentrazione degli ioni coinvolti può essere determinata attraverso la $K_{PS} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2$.

Se x è la concentrazione di $Pb^{2+}_{(aq)}$, all'equilibrio, si ha:

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

da cui si ottiene $x = 1.59 \cdot 10^{-2} M = [Pb^{2+}] = e [Cl^-] = 2x = 3.18 \cdot 10^{-2} M$.

Dopo l'aggiunta va considerata la presenza di Cl^- derivante da $NaCl$. Le moli di $NaCl$ sono pari a $0.200 \text{ lt} \cdot 2.0 M = 4.00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$.

Il volume complessivo dopo l'aggiunta sarà:

$$V = 1.000 \text{ lt} + 0.200 \text{ lt} = 1.200 \text{ lt}.$$

Pertanto la concentrazione di ioni Cl^- derivanti dall'aggiunta sarà: $3.33 \cdot 10^{-1} M$. Lo ione in comune sposta l'equilibrio diminuendo la solubilità di $PbCl_2$ spostando l'equilibrio di precipitazione [1] verso $PbCl_{2(s)}$ senza alterare la K_{PS} . Si ha:

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = x \cdot (2x + 3.33 \cdot 10^{-1})^2$$

Lo svolgimento completo porta ad una equazione del 3° grado ma è ragionevole ipotizzare che sia $x \ll 0.333 M$ per cui:

$$K_{PS} = x \cdot (0.333)^2 = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

da cui $x = 1.44 \cdot 10^{-4} M$ che effettivamente è $\ll 0.182 M$ confermando l'ipotesi fatta, e corrisponde a $[Pb^{2+}]$ dopo l'aggiunta.

4A=7D] Per la reazione: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ si ha $K_p = 10$, ad una certa temperatura T . Noti i seguenti dati termodinamici: $\Delta H_f^\circ(CO) = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(H_2O_{(g)}) = -241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, e $S^\circ(CO) = 197.9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $S^\circ(CO_2) = 213.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $S^\circ(H_2O_{(g)}) = 188.7 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $S^\circ(H_2) = 130.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, determinare la temperatura per cui K_p assume il valore dato. Stabilire inoltre cosa avviene all'equilibrio se il volume del reattore viene dimezzato. **(12 punti)**

Svolgimento: dai dati termodinamici disponibili calcoliamo innanzitutto i valori di ΔH_r° e ΔS_r° :

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(CO_2) - \Delta H_f^\circ(CO) - \Delta H_f^\circ(H_2O_{(g)}) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 110.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 241.8 \text{ kJ mol}^{-1} = -41.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ(H_2) + S^\circ(CO_2) - S^\circ(CO) - S^\circ(H_2O_{(g)}) = 130.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} + 213.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} - 197.9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} - 188.7 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} = -42.4 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

Ho quindi che: $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln 10$ assumendo costanti ΔH_r° e ΔS_r° . Da cui: $\Delta H_r^\circ = T(\Delta S_r^\circ - R \ln 10)$ e quindi $T = \Delta H_r^\circ / (\Delta S_r^\circ - R \ln 10) = -41.2 \text{ kJ mol}^{-1} / (-42.4 - 8.31 \cdot 2.302) \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 41200/61.5 \text{ K} = 670 \text{ K}$. (E' equivalente calcolare la K_p a 298K e dalla Van't Hoff determinare la T a cui $K_p = 10$).

Dimezzare il volume del reattore non altera l'equilibrio poiché il numero delle moli gassose è uguale per reagenti e prodotti. Diminuire il volume a temperatura costante raddoppierà la pressione all'interno del reattore, nell'ipotesi che i gas componenti la miscela si comportino in modo ideale.

4B=7C] Per la reazione: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ si ha $K_p = 5.0$, ad una certa temperatura T . Noti i seguenti dati termodinamici: $\Delta H_f^\circ(CO) = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(H_2O_{(g)}) = -241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, e $S^\circ(CO) = 197.9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $S^\circ(CO_2) = 213.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $S^\circ(H_2O_{(g)}) = 188.7 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $S^\circ(H_2) = 130.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, determinare la temperatura per cui K_p assume il valore dato. Stabilire inoltre cosa avviene all'equilibrio se viene aumentata la pressione totale nel reattore. **(12 punti)**

Svolgimento: dai dati termodinamici disponibili calcoliamo innanzitutto i valori di ΔH_r° e ΔS_r° :

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(CO_2) - \Delta H_f^\circ(CO) - \Delta H_f^\circ(H_2O_{(g)}) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 110.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 241.8 \text{ kJ mol}^{-1} = -41.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ(H_2) + S^\circ(CO_2) - S^\circ(CO) - S^\circ(H_2O_{(g)}) = 130.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} + 213.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} - 197.9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} - 188.7 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} = -42.4 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = -28.56 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

Ho quindi che: $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln 5$ assumendo costanti ΔH_R° e ΔS_R° .

Da cui: $\Delta H_R^\circ = T(\Delta S_R^\circ - R \ln 5)$ e quindi $T = \Delta H_R^\circ / (\Delta S_R^\circ - R \ln 5) = -41.2 \text{ kJ mol}^{-1} / (-42.4 - 8.31 \cdot 1.609) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 41200/55.7 \text{ K} = 738 \text{ K}$. (E' equivalente calcolare la K_p a 298K e dalla Van't Hoff determinare la T a cui $K_p = 5$).

Un aumento della pressione non comporterà alcuna variazione della composizione della miscela poiché nella reazione bilanciata figurano lo stesso numero di moli gassose dei prodotti e dei reagenti. Assumendo che i gas nella miscela si comportino in modo ideale, un aumento della pressione a temperatura costante comporterà una diminuzione del volume.

5A=3D] 6.00 g di fluoruro di bario vengono sciolti in 500 ml di acqua. Calcolare il pH della soluzione risultante ($K_A(\text{HF}) = 6.7 \cdot 10^{-4}$). (12 punti)

Svolgimento: La massa molare MM di BaF_2 è: $(137.3 + 2 \cdot 19.00) \text{ g/mol} = 175.3 \text{ g/mol}$. Le moli in 6.00 g di BaF_2 sono: $6.00 \text{ g} / 175.3 \text{ g/mol} = 3.42 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. La $[\text{Ba}^{2+}]$ in 500 ml di acqua sarà: $3.42 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / 0.500 \text{ L} = 6.84 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ mentre $[\text{F}^-] = 2[\text{Ba}^{2+}] = 1.37 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

Ba^{2+} è un catione del secondo gruppo e non dà idrolisi. Si può anche dire che è l'acido coniugato della base fortissima $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e quindi ha acidità irrilevante e non influisce sulla $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Viceversa F^- è la base coniugata dell'acido debole HF e dà idrolisi basica: $\text{F}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

La costante di equilibrio di questa reazione è $K_i = K_w / K_A(\text{HF}) = 1.00 \cdot 10^{-14} / 6.7 \cdot 10^{-4} = 1.49 \cdot 10^{-11}$

Si avrà quindi: $[\text{OH}][\text{HF}] = K_A(\text{HF}) [\text{F}^-]$. Supponendo trascurabili OH^- gli provenienti dall'autoprotolisi di H_2O e la frazione di F^- che reagisce rispetto a quelli presenti, ponendo $[\text{OH}] = x$ ho:

$x^2 = K_A(\text{HF}) [\text{F}^-] = 1.49 \cdot 10^{-11} \cdot 1.37 \cdot 10^{-1} = 2.04 \cdot 10^{-12}$ da cui ricavo $x = 1.42 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ che è un valore un po' approssimato perché l'autoprotolisi dell'acqua, dato il valore trovato potrebbe essere significativa. Tuttavia il pOH e quindi il pH (essendo $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$) possono essere valutati abbastanza bene:

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}] = 5.84$ e $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.16$.

5B=3C] 6.50 g di fluoruro di bario vengono sciolti in 500 ml di acqua. Calcolare il pH della soluzione risultante ($K_A(\text{HF}) = 6.7 \cdot 10^{-4}$). (12 punti)

Svolgimento: La massa molare MM di BaF_2 è: $(137.3 + 2 \cdot 19.00) \text{ g/mol} = 175.3 \text{ g/mol}$. Le moli in 6.50 g di BaF_2 sono: $6.50 \text{ g} / 175.3 \text{ g/mol} = 3.71 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. La $[\text{Ba}^{2+}]$ in 500 ml di acqua sarà: $3.71 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / 0.500 \text{ L} = 7.42 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ mentre $[\text{F}^-] = 2[\text{Ba}^{2+}] = 1.48 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

Ba^{2+} è un catione del secondo gruppo e non dà idrolisi. Si può anche dire che è l'acido coniugato della base fortissima $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e quindi ha acidità irrilevante e non influisce sulla $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Viceversa F^- è la base coniugata dell'acido debole HF e dà idrolisi basica: $\text{F}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

La costante di equilibrio di questa reazione è $K_i = K_w / K_A(\text{HF}) = 1.00 \cdot 10^{-14} / 6.7 \cdot 10^{-4} = 1.49 \cdot 10^{-11}$

Si avrà quindi: $[\text{OH}][\text{HF}] = K_A(\text{HF}) [\text{F}^-]$. Supponendo trascurabili OH^- gli provenienti dall'autoprotolisi di H_2O e la frazione di F^- che reagisce rispetto a quelli presenti, ponendo $[\text{OH}] = x$ ho:

$x^2 = K_A(\text{HF}) [\text{F}^-] = 1.49 \cdot 10^{-11} \cdot 1.48 \cdot 10^{-1} = 2.20 \cdot 10^{-12}$ da cui ricavo $x = 1.48 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ che è un valore un po' approssimato perché l'autoprotolisi dell'acqua, dato il valore trovato potrebbe essere significativa. Tuttavia il pOH e quindi il pH (essendo $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$) possono essere valutati abbastanza bene:

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}] = 5.83$ e $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.17$.

6A=2D] Il carbonato di ammonio si decompone ad elevata temperatura secondo la reazione:



Ad una certa temperatura, la pressione totale dei 3 gas ottenuti dalla decomposizione di carbonato d'ammonio puro ed in equilibrio all'equilibrio con questo solido è pari a 0.400 atm. Determinare la costante di equilibrio della reazione alla temperatura in questione. Valutare quindi cosa accadrà qualitativamente se, aggiungendo acqua, a T costante, la $\text{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ viene portata e mantenuta a 0.200 atm, lasciando che raggiungano, in presenza di carbonato d'ammonio, un nuovo valore di equilibrio quelle di $\text{NH}_3_{(\text{g})}$ e di $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Determinare i valori di p_{NH_3} e p_{CO_2} quando l'equilibrio viene di nuovo raggiunto. (14 punti)

Soluzione: $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 2\text{NH}_3_{(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$

Decomponendo ho $\text{p}_{\text{NH}_3} = 2 \text{ p}_{\text{CO}_2} = 2 \text{ p}_{\text{H}_2\text{O}} = 2x$: quindi $P_{\text{tot}} = 2x + x + x = 4x = 0.400 \text{ atm}$ $x = 0.100 \text{ atm} = \text{p}_{\text{CO}_2} = \text{p}_{\text{H}_2\text{O}}$
 $\text{p}_{\text{NH}_3} = 0.200 \text{ atm}$ $K_p = \text{p}_{\text{H}_2\text{O}(\text{eq})} \cdot \text{p}_{\text{CO}_2(\text{eq})} \cdot \text{p}_{\text{NH}_3(\text{eq})}^2 = 0.100 \cdot 0.100 \cdot 0.200^2 = 4.00 \cdot 10^{-4}$

Se si aggiunge $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ portando $\text{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.200$ la reazione deve spostarsi verso sinistra e devono diminuire le p_{NH_3} e p_{CO_2} mentre aumenterà la quantità di carbonato d'ammonio solido.

Quantitativamente, tenendo conto della stechiometria, si ha:

$\text{p}_{\text{H}_2\text{O}(\text{eq})} = 0.200 \text{ atm}$ $\text{p}_{\text{CO}_2(\text{eq})} = (0.100 - x) \text{ atm}$ $\text{p}_{\text{NH}_3(\text{eq})} = (0.200 - 2x) \text{ atm} = 2(0.100 - x)$ e quindi

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

$$Kp = p_{H_2O(eq)} \cdot p_{CO_2(eq)} \cdot p_{NH_3(eq)}^2 = 0.200 \cdot (0.100-x) \cdot 2^2 (0.100-x)^2 = 0.800 \cdot (0.100-x)^3 = 4.00 \cdot 10^{-4}$$

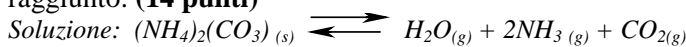
$$\text{Risolvendo: } (0.100-x)^3 = 5.00 \cdot 10^{-4} \quad 0.100-x = 0.0794. \text{ Quindi:}$$

$$p_{CO_2(eq)} = (0.100-x) \text{ atm} = 0.0794 \text{ atm} \quad p_{NH_3(eq)} = 2(0.100-x) = 2 p_{CO_2(eq)} = 0.159 \text{ atm}$$

6B=2C] Il carbonato di ammonio si decompone ad elevata temperatura secondo la reazione:



Ad una certa temperatura, la pressione totale dei 3 gas ottenuti dalla decomposizione di carbonato d'ammonio puro ed in equilibrio con questo solido, è pari a 0.400 atm. Determinare la costante di equilibrio della reazione alla temperatura in questione. Valutare quindi cosa accadrà qualitativamente se, aggiungendo anidride carbonica a T costante, la p_{CO_2} viene portata e mantenuta a 0.150 atm, lasciando che raggiungano, in presenza di carbonato d'ammonio, un nuovo valore di equilibrio quelle di $NH_3_{(g)}$ e di $H_2O_{(g)}$. Determinare i valori di p_{NH_3} e p_{H_2O} quando l'equilibrio viene di nuovo raggiunto. **(14 punti)**



$$\text{Decomponendo ho } p_{NH_3} = 2 p_{CO_2} = 2 p_{H_2O} = 2x; \text{ quindi } P_{tot} = 2x + x + x = 4x = 0.400 \text{ atm} \quad x = 0.100 \text{ atm} = p_{CO_2} = p_{H_2O}$$

$$p_{NH_3} = 0.200 \text{ atm} \quad Kp = p_{H_2O(eq)} \cdot p_{CO_2(eq)} \cdot p_{NH_3(eq)}^2 = 0.100 \cdot 0.100 \cdot 0.200^2 = 4.00 \cdot 10^{-4}$$

Se si aggiunge $CO_{2(g)}$ portando $p_{CO_2} = 0.150$ la reazione deve spostarsi verso sinistra e devono diminuire le p_{NH_3} e p_{H_2O} mentre aumenterà la quantità di carbonato d'ammonio solido.

Quantitativamente, tenendo conto della stechiometria, si ha:

$$p_{CO_2(eq)} = 0.150 \text{ atm} \quad p_{H_2O(eq)} = (0.100-x) \text{ atm} \quad p_{NH_3(eq)} = (0.200 - 2x) \text{ atm} = 2(0.100-x) \text{ e quindi}$$

$$Kp = p_{H_2O(eq)} \cdot p_{CO_2(eq)} \cdot p_{NH_3(eq)}^2 = (0.100-x) \cdot 0.150 \cdot 2^2 (0.100-x)^2 = 0.600 \cdot (0.100-x)^3 = 4.00 \cdot 10^{-4}$$

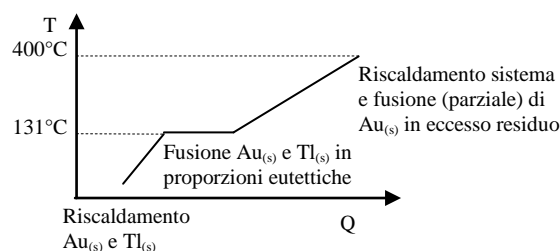
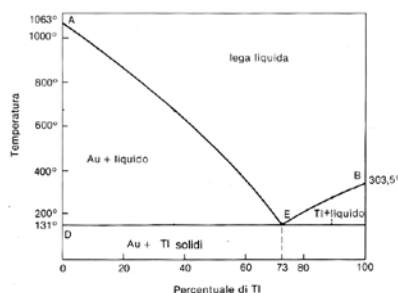
$$\text{Risolvendo: } (0.100-x)^3 = 6.67 \cdot 10^{-4} \quad 0.100-x = 0.0874. \text{ Quindi:}$$

$$p_{H_2O(eq)} = (0.100-x) \text{ atm} = 0.0874 \text{ atm} \quad p_{NH_3(eq)} = 2(0.100-x) = 2 p_{CO_2(eq)} = 0.175 \text{ atm}$$

7A=4D] L'oro (Au, punto di fusione 1073°C) e il Tallio (Tl, punto di fusione 304°C) sono due metalli che danno un eutettico contenente il 27% di Au (in moli) e il 73% Tl (in moli), e che ha un punto di fusione di 131°C. Spiegare perché il punto di fusione dell'eutettico è minore di quello dei componenti puri e schematizzare con cura il diagramma eutettico in questione indicando le fasi presenti nei campi delimitati dalle linee. Descrivere infine cosa succede riscaldando un solido, composto da microcristalli di Au (70%) e di Tl (30%), da temperatura ambiente fino a 400°C, se possibile tracciando anche un opportuno diagramma $Q_{assorbito}/\text{Temperatura}$. **(15 punti)**

Soluzione: La presenza nel fuso di un soluto, per casi in cui soluto e solvente cristallizzano in cristalli separati e distinti, abbassa la temperatura di equilibrio liquido/solido in quanto l'energia libera della soluzione si abbassa per ragioni entropiche, restando invece costante quella dei solidi. L'abbassamento ΔT della temperatura di fusione è approssimativamente lineare con la concentrazione del soluto e questa diminuirà finché non si raggiunge la condizione in cui il solvente è saturo del soluto alla T di equilibrio tra soluzione e le due fasi solide. Questo equilibrio tra 3 fasi, nell'ipotesi che i due componenti siano completamente miscibili uno nell'altro nella fase liquida e completamente immiscibili nelle fasi solide, se la pressione P è costante, ha varianza 0, o in altre parole, si realizza solo per un valore della temperatura e della concentrazione della soluzione (o lega), che corrispondono rispettivamente alla Temperatura eutettica ($T_e = 131^\circ\text{C}$), ed alla concentrazione eutettica ($Tl/Au = 73/27$).

Se il diagramma eutettico viene tracciato bene, si vede che il punto corrispondente alla situazione in cui un solido, composto da microcristalli di Au (70%) e di Tl (30%) viene portato a 400°C si trova nella zona dove coesiste Au(s) in equilibrio con un fuso. Per la concentrazione di Au nel fuso devo avere: $70\% > (\text{concentrazione di Au}) > 27\%$: il valore preciso è l'intersezione della curva di equilibrio liquido-solido in questo intervallo con l'isoterma a 400°C.



Corso di Laurea Ingegneria Fisica

7B=4C] L'oro (Au, punto di fusione 1073°C) e il Tallio (Tl, punto di fusione 304°C) sono due metalli che danno un eutettico contenente il 27% di Au e il 73% Tl (in moli), e che ha un punto di fusione di 131°C. Spiegare perché il punto di fusione dell'eutettico è minore di quello dei componenti puri e schematizzare con cura il diagramma eutettico in questione indicando le fasi presenti nei campi delimitati dalle linee. Descrivere infine cosa succede riscaldando un solido, composto da microcristalli di Au (10%) e di Tl (90%), da temperatura ambiente fino a 200°C, se possibile tracciando anche un opportuno diagramma $Q_{\text{assorbito}}/\text{Temperatura}$. **(15 punti)**

Soluzione: La presenza nel fuso di un soluto, per casi in cui soluto e solvente cristallizzano in cristalli separati e distinti, abbassa la temperatura di equilibrio liquido/solido in quanto l'energia libera della soluzione si abbassa per ragioni entropiche, restando invece costante quella dei solidi. L'abbassamento ΔT della temperatura di fusione è approssimativamente lineare con la concentrazione del soluto e questa diminuirà finché non si raggiunge la condizione in cui il solvente è saturo del soluto alla T di equilibrio tra soluzione e le due fasi solide. Questo equilibrio tra 3 fasi, nell'ipotesi che i due componenti siano completamente miscibili uno nell'altro nella fase liquida e completamente immiscibili nelle fasi solide, se la pressione P è costante, ha varianza 0, o in altre parole, si realizza solo per un valore della temperatura e della concentrazione della soluzione (o lega), che corrispondono rispettivamente alla Temperatura eutettica ($T_e = 131^\circ\text{C}$), ed alla concentrazione eutettica ($Tl/Au = 73/27$).

Se il diagramma eutettico viene tracciato bene, si vede che il punto corrispondente alla situazione in cui un solido, composto da microcristalli di Au (10%) e di Tl (90%) viene portato a 200°C si trova nelle zone dove coesiste Tl(s) in equilibrio con un fuso. Per la concentrazione di Tl nel fuso devo avere: $90\% > (\text{concentrazione di Tl}) > 73\%$: il valore preciso è l'intersezione della curva di equilibrio liquido-solido in questo intervallo con l'isoterma a 200°C.

