Esercitazione 13 - Squadra 1 (Chimica e Materiali) 11/12/2020

13.1 Descrivere per le seguenti particelle cosa succede in soluzione acquea. a) HCl b) NH₃ c) HOAc d) H₃PO₄.

- a) $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$ dissociazione complete, acido forte, soluzione acida
- b) $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$, abbiamo quindi una soluzione abbastanza basica; dissociazione non è completa perché una base debole
- c) $HOAc + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OAc^-$, abbiamo quindi una soluzione abbastanza acida; dissociazione non è completa perché un acido debole
- d) $H_3PO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2PO_4^-$, abbiamo una soluzione acido dissociazione non è completa perché forte

 $H_2PO_4^- + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + HPO_4^{2-}$, questa dissociazione non è completa

 $HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + PO_4^{3-}$, l'equilibrio di questa reazione è molto spostato sulla parte sinistra = la concentrazione degli ioni PO_4^{3-} è molto bassa

13.2 Vengono solvati 200mg di NH $_3$ in 500ml di acqua. Calcolare il pH della soluzione sapendo che p K_b = 4,75 in modo approssimo.

 $NH_3 + H_2O \longleftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

$$K_b = [NH_4^+]*[OH^-]/[NH_3]$$
 $*[NH_4^+] = concentrazione degli ioni NH_4^+$

$$pK_b = -lg(K_b) -> K_b = 10^{\circ}(-pK_b) = 10^{-4.75} = 1.78*10^{-5} \text{ mol/l}$$

per ottenere le concentrazioni:

	$NH_3 + H_2O \longleftrightarrow$	NH ₄ ⁺ +	OH ⁻
Inizion (prima della reazione) t=0	C ₁	0	0
Dopo la reazione (equilibrio) t=eq	C ₁ -X	x	Х

Quindi possiamo mettere queste concentrazioni nell'equazione:

$$K_b = [NH_4^+]^*[OH^-]/[NH_3] = x^*x/(c_1-x)$$

$$C_1 = n/V = m/(M*V) = 0.2g /[(14,01+3*1,01)g/mol*0.5l] = 0.023 mol/l = 0.023M$$

$$K_b = x^*x/(c_1-x)$$

Siccome abbiamo una base debole, la dissociazione non sarà completa, in fatti non reagiscono tante molecole.

 $c_1 >> x$ (solo una piccola parte delle molecole reagisce con acqua)

$$K_b = x^2/c_1$$

$$-> x = \sqrt{Kb * c1} = \sqrt{(1.78*10^{-5} \text{ mol/l} * 0.023 \text{ mol/l})} = \frac{6.4*10^{-4} \text{ mol/l}}{1.00}$$

$$X = [OH^{-}] = 6.4*10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$pH = -lg([H3O+])$$

$$pOH = -lg([OH-])$$

 $-> pH = 14 - pOH = 14 + lg([OH^{-}]) = 10.8$

13.3 Calcolare la p K_a dell'acido ipocloroso sapendo che una soluzione acquosa di tale acido 0,25M ha un pH di 4,01 e che l'acido è debole.

 $HCIO + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + CIO^-$

 $HCIO + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CIO^-$

0

0

Inizion (prima della reazione) t=0 c₁

Dopo la reazione (equilibrio) t=eq c_1-x x x

 $C_1 = 0.25 \text{ mol/l}$

Dobbiamo calcolare pKa

 $pK_a = -lg(K_a)$

 $K_a = [H_3O^+]^*[CIO^-]/[HCIO] = x^2/(c_1-x)$

Per calcolare x si prende il valore pH

 $X = [H_3O^+]$

 $pH = -lg([H_3O^+]) -> [H_3O^+] = 10^{-pH}$

 $x = 10^{-pH} = 10^{-(4,01)} = 9,77*10^{-5} \text{ mol/l}$

 $pK_a = -lg(x^2/(c_1-x)) = -lg([9,77*10^{-5} \text{ mol/l}]^2/0,25 \text{ mol/l}) = 7.42$

13.4 100 ml di una soluzione acquosa di HI 0,200 M sono miscelati con 300 ml di una soluzione acquosa di

NaOH 0,08 M. Calcolare il pH della soluzione risultante.

Quando sono miscelati acidi e basi fanno neutralizzazione

 $HI + H_2O \rightarrow I^- + H_3O^+$

 $NaOH \rightarrow OH^- + Na^+_{(aq)}$

Neutralizzazione:

 $HI + NaOH \rightarrow NaI + H_2O$

 $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$

Per valutare se la soluzione diventerà acida o basica dobbiamo indovinare l'eccesso:

n(NaOH) = c*V = 0.08 mol/l*0.3l = 0.024 mol

$$n(HI) = 0.2 \text{mol/I} * 0.1 I = 0.02 \text{ mol}$$

n(NaOH) > n(HI)

quindi la diventerà basica

NaOH base forte -> dissociazione completa

$$NaOH \rightarrow OH^- + Na^+_{(aq)}$$

$$[OH^{-}] = n_{NaOH}^{rimanente}/V^{tot} = n_{NaOH} - n_{HI}/V^{tot} = (0.024 \text{ mol} - 0.02 \text{ mol})/(0.11+0.31) = 0.01 \text{ mol/l}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-lg([OH^{-}])) = 12$$

13.5 Calcolare quanti grammi di KF sono necessari ad ottenere 1 L di soluzione acquosa a pH=9,2, sapendo che la p K_a di HF è = 3,18.

$$KF \rightarrow K^{+}_{(aq)} + F^{-}_{(aq)}$$

$$F^{-}_{(aq)} + H_2O \longleftrightarrow HF + OH^{-}$$

$$F^{-}_{(aq)} + H_2O \longleftrightarrow HF + OH^{-}$$

Inizion (prima della reazione) t=0 c_1 0 0

Dopo la reazione (equilibrio) t=eq c_1-x x x

Vogliamo m -> $c_1 = n/V = m/(M*V)$

$$\rightarrow$$
 m = c₁*M*V M(KF) = 39,1 + 19 = 58,1 g/mol; V = 1L

Per calcolare c₁ possiamo mettere queste concentrazioni nell'equazione (come sopra)

$$K_b = [HF]^*[OH^-]/[F^-] = x^*x/(c_1-x)$$

Risolvere per c1:

$$c_1 = x^2 / K_b + x$$

mancano adesso K_b e x

*K_b: dato è pKa dell'acido corrispondente

Tra acidi e base corrispondente oppure base e acidi corrispondente:

$$K_W = K_a * K_b$$
 $(K_W = 10^{-14})$

$$14 = pK_a + pK_b$$

In questo caso:

$$K_b: F^-_{(a\alpha)} + H_2O \longleftrightarrow HF + OH^-$$

$$K_a: HF_{(aq)} + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + F^-$$

$$K_b = K_w/K_a = K_w/10^{-pKa} = 10^{-14}/10^{-3,18} = 1,51*10^{-11}$$

*x:
$$x = [OH^{-}]$$

[OH⁻] possiamo calcolare dal pH:

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 9.2 = 4.8$$

$$x = [OH^{-}] = 10^{-4.8} = 1,58*10^{-5}$$

$$-\rightarrow c_1 = x^2 / K_b + x = (1.58*10^{-5})^2 / 1.51*10^{-11} + 1.58*10^{-5} = 16.63 \text{ mol/l}$$

$$m = c_1 * M * V = 16,63 \text{ mol/l} * 58,1 \text{ g/mol} * 1 \text{ l} = 966,5\text{g}$$

13.6 Calcolare il pH di una soluzione acquosa di H_2SO_4 0.4M, sapendo che questo è un acido forte nella prima dissociazione e che la seconda dissociazione è caratterizzata da una p K_{a2} di 1,9.

 $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$, dissociazione è completa perché forte -> c_1 = 0.4mol/l

 $HSO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$, questa dissociazione non è completa

$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow$	$H_3O^+ + HSO_4^-$	
C ₁	0	0
0	C ₁	c_{1}
$HSO_4^- + H_2O \longleftrightarrow$	$H_3O^+ + SO_4^{2-}$	
C ₁	c_1	0
	c_1 0 $HSO_4^- + H_2O \leftrightarrow$	$c_1 \qquad \qquad 0$ $0 \qquad \qquad c_1$ $HSO_4^- + H_2O \longleftrightarrow \qquad H_3O^+ +$

 $K_{a2} = [H_3O^+]*[SO_4^{2-}]/[HSO_4^-] = x(c_1+x)/(c_1-x)$ porta un'equazione quadratica, risolto per 0:

C₁-X

 C_1+X

Х

$$\Rightarrow$$
 $x^2 + x^*(K_{a2} + c_1) - K_{a2}^{2*}c_1 = 0$

Dopo la reazione (equilibrio) t=eq

x = 0.0113 mol/l (la seconda soluzione è negativa possiamo buttare)

$$[H_3O^+] = c_1 + x = 0.4 \text{mol} + 0.0113 \text{ mol} = 0.4113 \text{ mol/l}$$

$$pH = -lg([H_3O^+]) = 0.39$$

13.7 Quali delle seguenti reazioni sono termodinamicamente favorite in condizioni standard?

a)
$$Zn^{2+} + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Zn$$

b)
$$Cu^{2+} + 2Ag \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu$$

c)
$$2Cr + 3Fe^{2+} \Rightarrow 2Cr^{3+} + 3Fe$$

Per verificare se la reazione avverrà spontaneamente dobbiamo calcolare:

$$\Delta E^0 = E^0_{red} - E^0_{ox}$$
 se $\Delta E^0 > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ quindi la reazione è spontanea

a)
$$\Delta E^0 = E^0_{Zn,Zn2+} - E^0_{Fe2+,Fe3+} = -0.76V - (+0.77V) = -1.534V -> non è spontanea$$

b)
$$\Delta E^0 = E^0_{Cu,Cu^2+} - E^0_{Ag,Ag+} = 0.34V - (+0.8V) = -0.46V -> non è spontanea$$

c)
$$\Delta E^0 = E^0_{Fe,Fe3+} - E^0_{Cr,Cr3+} = -0.44V - (-0.74V) = +0.3V -> spontanea$$