

AVVERTENZE: scrivere le soluzioni sull'apposito foglio che va completato con tutti i dati richiesti prima di iniziare la prova e che deve essere consegnato alla fine senza la minuta. Le soluzioni vanno scritte nello stesso ordine numerico degli esercizi proposti. **I calcoli devono essere indicati per esteso e le risposte devono essere motivate.**

Esercizio 1 (4 punti).

Una cella a concentrazione è costituita da:

- a) Una semicella in cui un elettrodo di Pt è immerso in una soluzione 1M di HCl. Sull'elettrodo viene inviato H₂ alla pressione di 1 atm;
- b) Una semicella in cui un elettrodo di Pt è immerso in una soluzione 1M di CH₃COOH. Sull'elettrodo viene inviato H₂ alla pressione di 1 atm.

Sapendo che per CH₃COOH K_a=1,76x10⁻⁵ calcolare la f.e.m. della cella e dire quale elettrodo funge da anodo e quale da catodo.

Soluzione

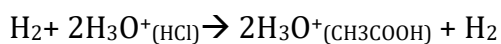
Considerando che l'acido acetico è un acido debole, la concentrazione degli ioni H₃O⁺ derivanti dalla sua dissociazione sarà sicuramente minore di quella della soluzione di HCl, pertanto la pila può essere schematizzata come H₂/H₃O⁺_(CH₃COOH)/Pt // H₃O⁺_(HCl)/Pt/H₂.

Considerando l'equilibrio di dissociazione dell'acido acetico e ponendo x=[H₃O⁺]=[CH₃COO⁻], allora:

$$K_a = 1,76 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(1-x)}$$

$$x = 4,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Dunque se la reazione globale è



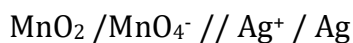
$$\text{Allora } E_{\text{cell}} = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{(4,2 \times 10^{-3})^2}{1} = 0,14 \text{ V}$$

Esercizio 2 (4 punti).

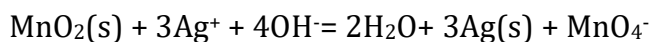
Date le coppie redox Ag⁺/Ag e MnO₄⁻/MnO₂ definire le due semicelle e descrivere la pila secondo la notazione convenzionale e calcolare la f.e.m. in condizioni standard. Come cambierebbe la f.e.m. se avessimo una soluzione 0.1M di KMnO₄ e di 0.3M di AgNO₃ a pH=4?

Soluzione

Per la coppia Ag^+/Ag $E^\circ = 0.8\text{V}$ mentre per la coppia $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ $E^\circ = 0.588\text{V}$ dunque $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ funzionerà da anodo e Ag^+/Ag da catodo. Possiamo schematizzare la pila:



Con reazione globale



Essendo in condizioni standard risulta che $\text{f.e.m.} = E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{anodo}} = 0.8 - 0.588 = 0.211\text{V}$ e ovviamente viene favorita in condizioni basiche.

Mentre a $\text{pH}=4$ la f.e.m. può essere calcolata come segue

$$\text{f.e.m.} = 0.211\text{V} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{OH}^-]^4 [\text{Ag}^+]^3} = -\frac{0.0592}{3} \log \frac{0.1}{(1 \times 10^{-10})^4 (0.3)^3} = -0.59\text{V}$$

L'abbassamento della concentrazione di OH^- inibisce la reazione che non avviene più spontaneamente.

Esercizio 3 (4 punti).

Una soluzione contiene FeCl_2 e MnCl_2 entrambi alla concentrazione di 0.1M . Facciamo gorgogliare H_2S ($K_1 = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_2 = 1 \times 10^{-14}$) in modo da mantenere la concentrazione dell'acido 0.1M . Si formano FeS ($K_{\text{ps}} = 3.7 \times 10^{-19}$) e MnS ($K_{\text{ps}} = 1.4 \times 10^{-15}$). Qual è il pH a cui questi sali iniziano a precipitare?

Soluzione

Per prima cosa si determina dal K_{ps} dei due sali la concentrazione di ioni S^{2-} a cui inizia la precipitazione, rispettivamente.

$$K_{\text{ps}} = 3.7 \times 10^{-19} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.1[\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{S}^{2-}] = 3.7 \times 10^{-18}$$

$$K_{\text{ps}} = 1.4 \times 10^{-15} = [\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.1[\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.4 \times 10^{-14}$$

Adesso calcoliamo a quale pH abbiamo $[\text{S}^{2-}] = 3.7 \times 10^{-18}$ (quando inizia a precipitare FeS) in una soluzione 0.1M di H_2S . Essendo H_2S un acido biprotico con seconda dissociazione molto debole si può scrivere:

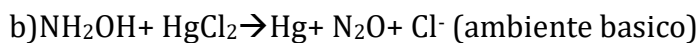
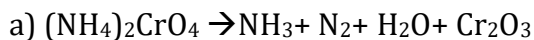
$$K_1 \cdot K_2 = 1.1 \times 10^{-21} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot 3.7 \times 10^{-18}}{0.1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.4 \times 10^{-3}\text{M}; \text{pH} = 2.27 \text{ (al quale inizia la precipitazione di FeS)}$$

Poi facciamo calcoli analoghi per MnS e troviamo che la sua precipitazione inizia a $\text{pH} = 4.05$.

Esercizio 4 (3 punti).

Bilanciare le seguenti reazioni redox e spiegare il procedimento utilizzato.



Soluzione

a) $2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (il Cr(VI) si riduce a Cr(III) acquistando 3 e- per atomo e l'N(-III) si ossida ad N₂(0) cedendo 3e- per atomo)

b) $2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{HgCl}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{N}_2\text{O} + 4\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O}$ (l'N(-1) cede 2 e- per atomo e si ossida ad N(+1) mentre il Hg(II) acquista 2e- e si riduce a Hg metallico)

Esercizio 5 (5 punti).

Calcolare la variazione di pH quando in 1 ml di una soluzione 0.1M di CH₃COOH (K_a=1,8x10⁻⁵) sono sciolti 0.1ml di HCl gassoso (Volume molare=22.4 L/mol) misurati alle condizioni standard. (Si trascuri la variazione di volume dovuta all'aggiunta di HCl gassoso).

Soluzione

$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = (1 \times 10^{-3} \text{L} / 22.4 \text{L/mol}) / 1 \times 10^{-3} \text{L} = 4.46 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{(0.1-x)}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{M} \quad \text{pH} = 2.87 \quad (\text{se ci fosse solo l'acido acetico})$$

in presenza di HCl

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[4.46 \times 10^{-3} + x]x}{(0.1-x)}$$

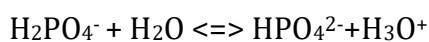
$$x = 3.7 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{tot}} = 3.7 \times 10^{-4} \text{M} + 4.46 \times 10^{-3} \text{M} = 4.8 \times 10^{-3} \text{M} \quad \text{pH} = 2.3$$

Esercizio 6 (3 punti).

Si dispone di una soluzione 0.5 M di NaH₂PO₄ e di una 0.5M di Na₂HPO₄. Calcolare quale volume di ciascuna di queste soluzioni occorra impiegare per ottenere 1L di tampone 0.25M che abbia pH=7.35. (K_{a2}= 6.23x10⁻⁸)

Soluzione



Calcoliamo la [H₃O⁺] a pH=7.35. [H₃O⁺]=10^{-7.35}=4,47x10⁻⁸ M

Dalla costante di equilibrio risulta:

$$6.23 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \text{ quindi il } \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{6.23 \times 10^{-8}}{4.47 \times 10^{-8}} \text{ M} = 1.39$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.25$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.25 - [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$\frac{(0.25 - [\text{H}_2\text{PO}_4^-])}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 1.39$$

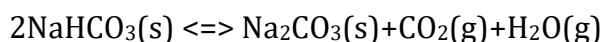
$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.105 \text{ M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.145 \text{ M}$$

Quindi per NaH_2PO_4 $V = 0.105 \text{ M} \times 1 \text{ L} / 0.5 \text{ M} = 0.21 \text{ L}$ analogamente per Na_2HPO_4 $V = 0.29 \text{ L}$

Esercizio 7. (3 punti)

In un recipiente in cui è stato fatto il vuoto, viene messo NaHCO_3 che a $T = 160^\circ\text{C}$ si decompone secondo la reazione:



Calcolare la pressione nel recipiente assumendo che si stabilisca l'equilibrio.

(NaHCO_3 : $\Delta H^\circ_f = -948 \text{ kJ/mol}$; $S_f^\circ = 102 \text{ J/molK}$; Na_2CO_3 : $\Delta H^\circ_f = -1131 \text{ kJ/mol}$; $S_f^\circ = 136 \text{ J/molK}$;

$\text{CO}_2(\text{g})$: $\Delta H^\circ_f = -393.5 \text{ kJ/mol}$; $S_f^\circ = 213.6 \text{ J/molK}$; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $\Delta H^\circ_f = -241.8 \text{ kJ/mol}$; $S_f^\circ = 188.7 \text{ J/molK}$)

Soluzione

Per calcolare la pressione totale all'equilibrio è necessario conoscere le pressioni parziali dell'acqua e dell'anidride carbonica gassose, che si formano nella reazione. Per fare questo è necessario conoscere il valore di K_p , che possiamo ricavare dal ΔG° secondo l'equazione:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \text{ Il } \Delta G^\circ \text{ lo ricaveremo invece dall'equazione } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Quindi:

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \Delta H^\circ_f(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - 2 * \Delta H^\circ_f(\text{NaHCO}_3) = 129.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reazione}} = S_f^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) + S_f^\circ(\text{CO}_2) + S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 * S_f^\circ(\text{NaHCO}_3) = 334.3 \text{ J/molK}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -15.102 \text{ kJ/mol} = -RT \ln K_p$$

$$K_p = 66.02 = P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2\text{O}} = x^2; x = 8.12; P_{\text{tot}} = 2 * x = 16.25 \text{ atm}$$

Esercizio 8 (3 punti).

Partendo dai dati in Tabella 1, calcolare per la reazione $\text{F}_2 + 2\text{ClO}_2 \rightleftharpoons 2\text{FClO}_2$

- l'equazione cinetica della reazione
- la costante cinetica

c) la velocità della reazione nel momento in cui $[F_2]=0.010M$ e $[ClO_2]=0.020M$

Condizioni	$[F_2]$ M	$[ClO_2]$ M	V M/s
1	0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2	0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3	0.20	0.010	2.4×10^{-3}

Soluzione

Considerando le condizioni 1 e 2 vediamo che la velocità quadruplica quadruplicando $[ClO_2]$, mentre considerando le condizioni 1 e 3 duplica duplicando $[F_2]$. Quindi la reazione è del primo ordine rispetto ad entrambi i reagenti e l'equazione cinetica è :

$$v=k[F_2][ClO_2]$$

Pertanto sostituendo i valori in tale equazione per la condizione 1 possiamo ricavare la costante cinetica, $k=1.2 M^{-1}s^{-1}$

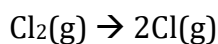
Mentre sostituendo le concentrazioni richieste in c e la costante trovata sopra la velocità di reazione richiesta sarà $2.4 \times 10^{-4} Ms^{-1}$

Esercizio 9 (x punti).

Stabilire se il cloro esista o meno, alla temperatura di $27^\circ C$, sotto forma di molecole biatomiche sapendo che per la dissociazione del cloro biatomico gassoso a cloro monoatomico gassoso $\Delta H^\circ = 242.7 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S^\circ = 0.110 \text{ kJ/molK}$ (considerare che entalpia ed entropia non variano con T)

Soluzione

Per rispondere è necessario calcolare il ΔG° per la reazione di dissociazione del cloro:



$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 209.7 \text{ kJ}$ poiché il ΔG è positivo, la reazione non è spontanea a questa temperatura, pertanto il cloro si trova effettivamente sotto forma di molecole biatomiche stabili.