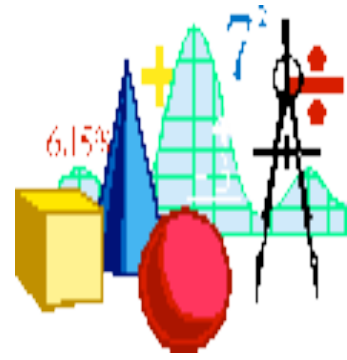


II verifica del corso di Chimica e Ambiente 26/06/2007

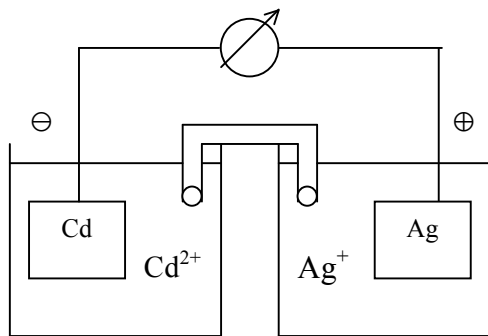
I calcoli devono esser riportati per esteso e i valori numerici dimensionati (il solo risultato finale non sarà ritenuto valido). Motivare concisamente le risposte. Riconsegnare solo il foglio bianco scritto in modo chiaro. Gli esercizi valgono 4 punti.



1) Il Dr. Punta Fine è un amante della pesca, ma non ricorda troppo bene la chimica. Ha letto un articolo dove si diceva che alcune specie di pesci muoiono se il pH dell'acqua scende a 5 a causa, per esempio, delle piogge acide. Si abbia un laghetto del volume di 1500 m^3 inizialmente a $\text{pH}=7$, qual è la massa di acido solforico che deve cadere con la pioggia, affinché il pH diventi fatale per i poveri pesci (il volume del laghetto non varia per la pioggia caduta)

[$m \text{ H}_2\text{SO}_4=735 \text{ g}$]

2) Discutere (utilizzando anche un disegno *ben fatto*) il funzionamento di una pila $\text{Cd(s)} / \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) 1\text{M} // \text{Ag}^+(\text{aq}) 1\text{M} / \text{Ag(s)}$. Indicare la polarità degli elettrodi, il verso di circolazione degli elettroni, scrivere le semireazioni e il processo elettromotore. Calcolare la forza elettromotrice standard. Cosa rappresenta il “//” nello schema della pila e che funzione svolge?



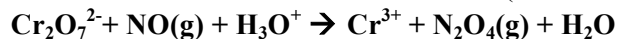
E' una pila in condizioni standard, in cui $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$. Perciò Ag fa da polo + e Cd da polo -; la f.e.m. standard vale $=E^\circ_+ - E^\circ_- = 1,20 \text{ V}$.

*Redox: $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cd(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ag(s)} + \text{Cd}^{2+}(\text{aq})$
Nello schema della pila, il simbolo “//” rappresenta il ponte salino o il setto poroso, che assicura il contatto elettrico tra le soluzioni. Gli ioni (Na^+ e NO_3^- , per esempio) migrano attraverso il “//”, in modo da mantenere l'elettroneutralità delle soluzioni.*

3) L'Ing. Marino ha ordinato l'analisi di un campione di acqua salata avente una densità di $1,02 \text{ g/mL}$ e che contiene $17,8 \text{ ppm}$ di ioni nitrato. Calcolare la molarità del nitrato in acqua.

L'acqua contiene $17,8 \mu\text{g}$ di NO_3^-/g di soluzione; $m_{\text{soluzione}} = 1020 \text{ g}$; un litro di soluzione contiene $0,0182 \text{ g}$ di NO_3^- , perciò la $[\text{NO}_3^-] = 2,93 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

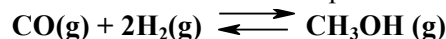
4) Sia data la seguente reazione di ossidoriduzione in ambiente acido (da bilanciare):



In un litro di soluzione $0,100 \text{ M}$ di ione bicromato avente $\text{pH}=1,00$ il chimico Otto Raus fa gorgogliare un certo volume di monossido di azoto. Quando tutto il gas ha reagito il pH della soluzione è $2,00$. Calcolare il volume di N_2O_4 sviluppato a 25°C e $1,00 \text{ atm}$.

***Reazione bilanciata: $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 6\text{NO}(\text{g}) + 16\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 24\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
All'inizio: n di bicromato = $0,100 \text{ mol}$; n di $\text{H}_3\text{O}^+ = 0,100 \text{ mol}$; NO è ovviamente il reagente limitante. Alla fine n di $\text{H}_3\text{O}^+ = 0,0100 \text{ mol}$; Δn di $\text{H}_3\text{O}^+ = 0,090 \text{ mol}$; n di N_2O_4 formate = $(3/16) \cdot \Delta n = 0,017 \text{ mol}$; $V(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,416 \text{ L}$***

5) L'alcol metilico è prodotto industrialmente secondo il processo di sintesi catalitica:



Prevedere come si modifica l'equilibrio se *a)* si aumenta la T; *b)* si diminuisce la P mediante aumento del volume del contenitore; *c)* si fa liquefare un po' di alcol; *d)* si aggiunge H_2 . Giustificare le risposte in base all'espressione della K_p . (Nei casi *b, c, d* la temperatura è costante)

$K_p = p(\text{CH}_3\text{OH})/p^2(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO})$; (a) equilibrio verso sinistra ($\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = -90,2 \text{ kJ}$); (b) equilibrio verso sinistra; (c),(d) equilibrio verso destra per Le Châtelier.

6) Per il marmo sussiste l'equilibrio: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. In un reattore chiuso inizialmente vuoto di volume pari a 100 L, il Dr. Paolo Preciso della *Calce Srl* introduce 10,0 g di marmo che poi scalda a 700°C. Scrivere l'espressione della K_p , determinare la composizione in massa della miscela nel recipiente ad equilibrio raggiunto. Si disegni infine il grafico quantitativo e dimensionato ΔG° vs T. Stabilire infine se alla temperatura di 700°C il marmo risulta completamente decomposto.

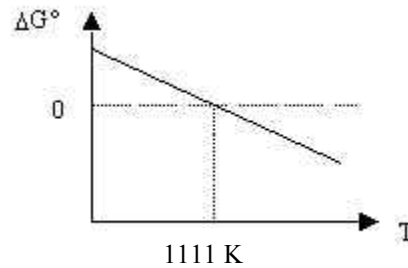
$K_p = p\text{CO}_2(\text{atm}) = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ atm a } 973 \text{ K}$

$n(\text{CO}_2) = 0,0802 \text{ mol}$; masse all'equilibrio:

$\text{CO}_2 = 3,52 \text{ g}$; $\text{CaO} = 4,49 \text{ g}$; $\text{CaCO}_3 = 1,98 \text{ g}$

T equilibrio in c.s. = 1111 K.

Ovviamente il marmo non risulta completamente decomposto a T=973 K.



7) Definire la scala del pH e del pOH e scrivere in quale relazione stanno tra loro. Calcolare il pH di una soluzione avente un volume pari a 400 ml, che contiene 0,370 g di $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

La definizione di pH è $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ quella di pOH è $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

Considerando poi il prodotto ionico dell'acqua, $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$, si ottiene la scala del pH (e del pOH). Per una soluzione acquosa si ha $0 \leq \text{pH} \leq 14$ e $0 \leq \text{pOH} \leq 14$ a temperatura ambiente. Inoltre quando:

$0 \leq \text{pH} < 7$	si ha una soluzione acida
$7 < \text{pH} \leq 14$	si ha una soluzione basica
$\text{pH} = \text{pOH}$	si ha una soluzione neutra

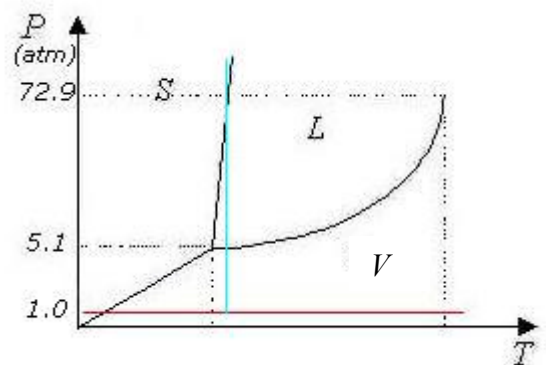
Infine sempre dal prodotto ionico dell'acqua si ottiene: $\text{pH} + \text{pOH} = 14,0$

n di $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 0,370 \text{ g} / 171,3 \text{ g/mol} = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{in}} = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,400 \text{ L} = 5,40 \cdot 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$; $[\text{OH}^-] = 5,40 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot 2 = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pOH} = 1,97$ e $\text{pH} = 14,0 - 1,97 = 12,03$

8) Noto che per la CO_2 il punto di coesistenza (triplo) tra solido, liquido e vapore è a $-56,4^\circ\text{C}$ e 5,1 atm, mentre il punto critico è a $31,1^\circ\text{C}$ e 72,9 atm, tracciare sul diagramma di stato di tale sostanza una retta qualitativa di raffreddamento da + 40 a -100°C alla pressione di 1 atm e un'altra di abbassamento di pressione da 90,0 a 1,0 atm alla temperatura di -48°C , sapendo che in questo secondo caso la CO_2 si trova inizialmente in fase solida (ghiaccio secco). Quali transizioni di fase si osservano nei due casi? La temperatura di sublimazione standard dell'anidride carbonica è di -78°C .

1) la pressione alla quale stiamo raffreddando è minore di quella del punto triplo, si ha pertanto solo il passaggio dalla fase gas alla fase vapore ed infine alla fase solida (brinamento)

2) abbassando la pressione, alla isoterma di -48°C , si passa prima dallo stato solido allo stato liquido (fusione) e successivamente abbassando ancora la pressione si arriva fino ad osservare il passaggio dallo stato liquido allo stato vapore (evaporazione)



9) In una certa quantità di acqua la Dr.ssa Ada Chemical Shift scioglie un cucchiaino di bromuro di magnesio, uno di fluoruro di litio e uno di ioduro di potassio. La soluzione ottenuta viene poi trattata con Cl_2 gassoso, che viene fatto gorgogliare nella stessa. Quali reazioni avvengono? Cl_2 si riduce a Cl^- , ossidando gli ioni I^- a I_2 : reazione più favorita dal calcolo del $\Delta E^0 = (1,36 - 0,53) \text{ V}$. Una volta ossidato lo ione ioduro, il cloro, se fosse ancora presente, potrebbe ossidare anche Br^- a Br_2 .