

Scuola Galileiana di Studi Superiori
Classe di Scienze Naturali - A. A. 2019-2020
Prova scritta di Chimica

(Selezione di 5 dei 7 esercizi assegnati)

Esercizio 1 Una soluzione acquosa neutra contenente 0.40 g di Cu^{2+} viene elettrolizzata fino a completa deposizione del rame metallico al catodo e l'elettrolisi viene prolungata per altri 7 minuti. Il volume della soluzione è mantenuto a 100 ml e l'intensità della corrente è di 1.20 A.

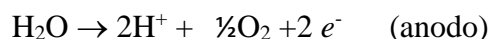
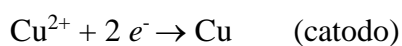
Assumendo che l'efficienza della corrente sia del 100% e che all'anodo avvenga solamente l'ossidazione di H_2O con formazione di H^+ e O_2 , calcolare:

1. Quanto tempo impiega il rame a depositarsi
2. Quante moli di gas totali evolvono durante l'intera elettrolisi
3. Qual è il pH della soluzione alla fine dell'elettrolisi

[Carica dell'elettrone = 1.6021×10^{-19} coulomb]

Soluzione:

I processi redox coinvolti sono:



Una mole di elettroni (1 Faraday) riduce 0.5 mol di Cu^{2+} ovvero deposita $63.5/2 \text{ g} = 31.8 \text{ g}$ di rame al catodo. Per depositare 0.40 g occorrono quindi

$$\frac{0,40}{31,8} = 1,26 \times 10^{-2} \text{ Faraday}$$

$$1,26 \times 10^{-2} \times 96500 = 1215,9 \text{ Coulomb}$$

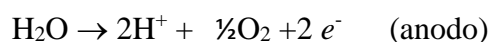
dove il fattore 96500 è la carica di una mole di elettroni espressa in Coulomb. Il tempo impiegato è quindi

$$\frac{1215,9 \text{ C}}{1,2 \text{ C/s}} = 1013 \text{ s} \approx \mathbf{17 \text{ min}}$$

Per il processo redox in questione ogni Faraday genera $\frac{1}{4}$ di mole di O_2 , quindi le moli di O_2 che evolvono durante l'elettrolisi sono

$$\frac{1,26 \times 10^{-2}}{4} = 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Dopo che il rame è stato tutto depositato, la specie che si riduce è H^+ e i processi redox coinvolti diventano:



che corrispondono all'elettrolisi dell'acqua. I Faraday che transitano per il circuito dopo la deposizione del rame sono

$$\frac{7 \times 60 \times 1.2}{96500} = 5.22 \times 10^{-3} \text{ Faraday}$$

Contando che ciascun Faraday fa evolvere $\frac{1}{2}$ mole di H_2 e $\frac{1}{4}$ di mole di O_2 , la quantità totale di gas formato è

$$\frac{3}{4} \times 5.22 \times 10^{-3} = 3.92 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

che va sommata alle precedenti 3.15×10^{-3} moli per dare un totale di **7.07×10^{-3}** moli di gas.

Durante la riduzione del rame si sono formate 1.26×10^{-2} moli di H^+ che in 100 ml di soluzione corrispondono a $[H^+] = 0.126 \text{ mol/L}$, ovvero ad un **pH = 0.9**. Dopo la deposizione del rame il pH non cambia, perché la perdita di acidità al catodo è bilanciata dal guadagno di acidità all'anodo!

Esercizio 2 L'acido solforico "fumante", altrimenti detto *oleum*, è una soluzione di anidride solforica in acido solforico. Un campione di *oleum* viene analizzato sciogliendolo in acqua una quantità in peso pari a 1.00 g e titolando con NaOH 1.00 N standard. Al viraggio dell'indicatore (pH \approx 7) la quantità di NaOH aggiunta è pari a 21.41 ml.

Determinare la percentuale di anidride solforica e di acido solforico nel campione.

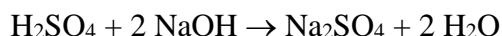
[Per H_2SO_4 $pK_{a1} = -3$ e $pK_{a2} = 1.99$]

Soluzione:

La prima osservazione fondamentale è che, una volta disciolto in acqua, la frazione di SO_3 contenuta nel campione di *oleum* diventa H_2SO_4 secondo la reazione



La seconda osservazione è che, in base alle pK_a fornite, la titolazione di H_2SO_4 con NaOH esibisce un solo viraggio (precisamente a pH = 7.14), che corrisponde formalmente all'equazione



Ciascuna mole di NaOH titola perciò $\frac{1}{2}$ mole di SO_3 sottoforma di H_2SO_4 , oppure $\frac{1}{2}$ mole di H_2SO_4 come tale.

Sia quindi x = peso di SO_3 libera e y = peso di H_2SO_4 nel campione. Si può scrivere:

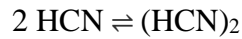
$$\begin{cases} x + y = 1.00 \text{ g} \\ \frac{x}{\frac{m(SO_3)}{2}} + \frac{y}{\frac{m(H_2SO_4)}{2}} = (21.41 \times 10^{-3})L \times 1.00 \frac{\text{mol}}{L} \end{cases}$$

dove $m(n)$ è la massa molecolare della specie n e il fattore $\frac{1}{2}$ tiene conto della stechiometria della reazione (vedi sopra). Risolvendo si ottiene:

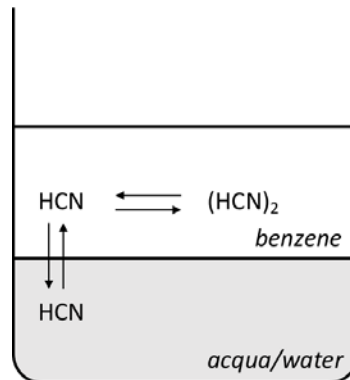
$$\begin{cases} x = 0.222 \text{ g} \\ y = 0.778 \text{ g} \end{cases}$$

da cui SO_3 libera = **22.2 %** e H_2SO_4 = **77.8 %**.

Esercizio 3 L'acido cianidrico (HCN), che in soluzione acquosa è presente solo come monomero, se disciolto in benzene è presente sia sottoforma di monomero che di dimero, secondo la reazione:



In un sistema bifasico acqua/benzene l'acido cianidrico esiste quindi sottoforma di tre specie in equilibrio tra loro secondo lo schema:



Ciascun campione appartenente ad una serie di differenti soluzioni acquose di HCN viene agitato con benzene alla temperatura di 15°C, e le concentrazioni totali di HCN in benzene (C_b) e in fase acquosa (C_a) vengono misurate titolando con NaOH. Quando il rapporto C_b/C_a viene diagrammato contro C_a si trova che i punti sperimentali giacciono su una retta di equazione

$$C_b/C_a = 0.2458 + 0.0397 C_a$$

Determinare il valore della costante di equilibrio K_1 per la reazione di dimerizzazione in benzene. Si trascurino gli equilibri ionici in soluzione.

Soluzione:

I bilanci di massa su HCN in benzene e in acqua sono:

$$C_b = [\text{HCN}]_b + 2 [(\text{HCN})_2]_b$$

$$C_a = [\text{HCN}]_a$$

Le condizioni di equilibrio sono:

$$[\text{HCN}]_b = K \times [\text{HCN}]_a$$

$$[(\text{HCN})_2]_b = K_1 \times ([\text{HCN}]_b)^2$$

La prima condizione è giustificata dal fatto che in acqua esiste solo il monomero, e il dimero si forma solo in fase organica (l'equilibrio si instaura solo quando le specie coinvolte esistono). Dividendo C_b per C_a si ottiene:

$$C_b/C_a = K + 2K^2 K_1 C_a$$

che è la stessa relazione lineare ottenuta sperimentalmente, dove $K = 0.2458$ e $2K^2 K_1 = 0.0397$. Risolvendo si ottiene $K_1 = \mathbf{0.329 \text{ M}^{-1}}$.

Esercizio 4 L'aria è una miscela di gas con la seguente composizione media: 78% azoto molecolare, 21 % ossigeno molecolare, 1% argon (altri gas sono presenti in tracce). Si consideri un palloncino gonfiabile avente massa trascurabile. Se il palloncino viene riempito con elio, qual è la pressione minima alla quale il palloncino deve essere gonfiato affinché esso *non* inizi a salire nell'aria quando viene lasciato libero? [si assuma che il palloncino sia talmente resistente da non scoppiare]

Soluzione: circa 7 atmosfere

Con ottima approssimazione, l'aria può essere trattata come una miscela di gas ideali e l'elio come gas ideale. L'equazione di stato $pV = nRT$ (con n il numero di moli di specie gassose contenute nel volume V) consente di esprimere la densità ρ della fase gassosa in funzione della pressione:

$$\rho = \frac{PM}{RT} p$$

Tale relazione vale sia per l'elio nel palloncino che per l'aria; PM è il peso molecolare medio ponderato \overline{PM} nel caso dell'aria, o il peso atomico PA_{He} nel caso dell'elio. Affinché il palloncino possa iniziare salire è necessario che $\rho_{He} \leq \rho_{aria}$. Segue la condizione

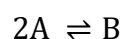
$$PA_{He} p_{He} \leq \overline{PM} p_{atm}$$

in cui p_{He} è la pressione dell'elio nel palloncino e p_{atm} è la pressione atmosferica al livello del mare. Si deduce che

$$p_{He} \leq \frac{\overline{PM}}{PA_{He}} p_{atm}$$

Dai dati forniti ricaviamo $\overline{PM} = (0.78 \times 28 + 0.21 \times 32 + 0.01 \times 40)$ gr/mole = 29 gr/mole per l'aria, mentre $PA_{He} = 4$ gr/mole. Noto che $p_{atm} = 1$ atm si ottiene il palloncino può salire solo se $p_{He} \leq 7.2$ atm.

Esercizio 5 In un ambiente termostato e a volume costante si instaura il seguente equilibrio chimico tra due specie A e B:



in cui le reazioni diretta e inversa sono processi elementari con costanti cinetiche pari, rispettivamente, a $k_1 = 10^{-2}$ litri moli⁻¹s⁻¹ e $k_2 = 10^{-5}$ s⁻¹. Mediante analisi chimica della miscela all'equilibrio si determina che la concentrazione della specie B è 10^{-3} M. Determinare la concentrazione della specie A.

Soluzione: 10^{-3} M

In condizioni di equilibrio termodinamico, le velocità del processo diretto e inverso devono coincidere. Dato che i processi sono elementari, le velocità di reazione sono deducibili dalla stechiometria (reazione del secondo ordine per il processo diretto, e del primo ordine per il processo inverso). Indicando con il pedice 'eq' l'equilibrio, possiamo scrivere

$$k_1[A]_{eq}^2 = k_2[B]_{eq}$$

Segue che

$$[A]_{eq} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} [B]_{eq} = \sqrt{\frac{10^{-5}}{10^{-2}}} 10^{-3} \text{moli/l} = 10^{-3} \text{ moli/l}$$