

Scuola Galileiana di Studi Superiori

Classe di Scienze Naturali - A. A. 2023-2024

Prova scritta di Chimica

Il candidato affronti quanti più esercizi possibile ponendo attenzione anche a sintesi (in particolare nelle domande “aperte”), chiarezza e proprietà di linguaggio.

Alcuni esercizi richiedono delle assunzioni semplificatrici; individuare le appropriate assunzioni, e indicarle in modo chiaro, fa parte dell’esercizio stesso.

Per lo svolgimento possono essere utili la **Tavola Periodica degli Elementi** fornita in allegato e le seguenti informazioni:

Costante dei gas: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

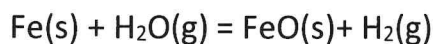
Costante di Faraday: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

Conversione atmosfera – bar : $1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$

1] Si dimostri che in una soluzione acquosa 10^{-2} M di ferrocianuro di potassio tamponata a pH=3, il complesso $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ è dissociato oltre il 99.9%. Sono date le costanti dei seguenti equilibri (si assuma che non ci siano ulteriori equilibri rilevanti oltre a questi):



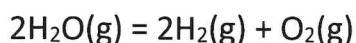
2] Alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 1000 K, si instaura il seguente equilibrio:



In presenza di gas inerti si misurano le seguenti pressioni parziali all'equilibrio:

Temperatura in K	p_{H_2} in mmHg	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ in mmHg
1000	490	265

In un esperimento parallelo, una quantità di acqua viene posta in un contenitore vuoto e portata alla temperatura di 1000 K. Si instaura il seguente equilibrio per il quale si determina che l'acqua è dissociata per il 0.00646 % e la pressione totale è pari a 0.1 atm:



Sulla base di tali informazioni, si determini quanto segue:

- L'energia libera standard di formazione dell'ossido di ferro, $\Delta_f G^\ominus$, alla temperatura di 1000 K.
- La pressione parziale dell'ossigeno in un contenitore in cui, a 1000 K e alla pressione di 1 atm in presenza di gas inerti, si instaura il seguente equilibrio:



3] Viene indagata la ripartizione dell'acido acetico tra i solventi acqua e CCl_4 in condizioni di equilibrio a 25°C . In una serie di esperimenti condotti con diverse quantità totali di acido acetico, l'analisi del contenuto nelle due fasi porta ai seguenti risultati:

Esperimento	Concentrazione di CH_3COOH in acqua (moli/L)	Concentrazione di CH_3COOH in CCl_4 (moli/L)
1	4.87	0.292
2	5.42	0.363
3	7.98	0.725
4	9.69	1.07
5	10.7	1.41

Chi conduce l'esperimento deduce che l'acido acetico, in CCl_4 , è totalmente presente in forma aggregata $(\text{CH}_3\text{COOH})_n$.

- Si determini il valore di n .
 - A 100 ml di una soluzione acquosa contenente 0.5 gr di CH_3COOH vengono addizionati a 50 ml di CCl_4 . Dopo agitazione, fase acquosa e fase organica vengono separate in un imbuto separatore. A 25°C , quanti grammi di acido acetico sono presenti nella fase organica?
-

4] L'abbassamento del punto di fusione dell'acqua per una soluzione 0.1 M di CaCl_2 risulta pari a -0.482°C .

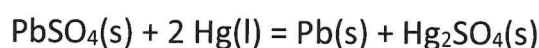
- Si stimi il grado di dissociazione ionica di CaCl_2 in acqua (a tale temperatura), noto che la costante crioscopica K_f dell'acqua è pari a $1.86^\circ\text{C kg/mol}$.
- Alla soluzione si addiziona progressivamente NaCl . Si impostino le equazioni per potere determinare l'andamento dell'abbassamento crioscopico $|\Delta t_{fus}|$ (in valore assoluto) in funzione della quantità di NaCl addizionata. Si può fare qualche affermazione sull'andamento di $|\Delta t_{fus}|$ per aggiunte infinitesime di NaCl ?

5] L'analisi elementare dell'ossido formato da un certo metallo in stato tetravalente rivela una percentuale di ossigeno pari al 24%.

a) Di che metallo si tratta?

b) Quali altri ossidi può formare tale metallo?

6] La seguente reazione di ossido-riduzione avviene in una cella elettrochimica (pila) termostata, in cui al catodo avviene la riduzione del piombo e all'anodo l'ossidazione del mercurio:



In tabella sono riportate grandezze standard di formazione dei due solfati a 25°C:

	$\Delta_f G^\ominus$ in kJ/mole	$\Delta_f H^\ominus$ in kJ/mole
$\text{PbSO}_4(\text{s})$	-625.81	-743.12
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$	-813.14	-919.94

Sulla base di queste informazioni:

- Si determini il calore svolto se la pila, termostata a 25°C, viene cortocircuitata e 2 grammi di mercurio vengono ossidati all'anodo.
- Anodo e catodo vengono collegati mediante un filo conduttore di data resistenza. Stabilire se il calore scambiato dalla cella con il termostato, in modulo, sarà maggiore o minore rispetto al caso di cortocircuito (a parità di grado di avanzamento della reazione). Si commenti.
- Se la cella viene cortocircuitata, l'entropia del sistema complessivo pila+termostato diminuisce, aumenta o rimane costante? Si commenti.
- Stabilire se la forza elettromotrice aumenta o diminuisce all'aumentare della temperatura. Si commenti.
- Si stimi il valore della forza elettromotrice a 35°C.

7] Lo "ione idrogenonio" H_3^+ è uno dei principali ioni presenti nelle nubi interstellari e nella ionosfera di pianeti giganti. Grazie a processi di formazione e decomposizione, si instaura uno stato stazionario in cui la concentrazione di H_3^+ si mantiene costante. Il principale meccanismo di produzione avviene a partire dallo ione H_2^+ il quale si forma in presenza di radiazioni ionizzanti:



Lo ione H_3^+ è soggetto a processi di decomposizione, ad esempio mediante collisioni. Nelle nubi interstellari, il principale meccanismo è invece il seguente:



Si affrontino i seguenti quesiti:

- a) Esperimenti di spettroscopia IR condotti su due nubi diffuse, nube A e nube B, hanno portato a stabilire che la concentrazione di H_3^+ nella nube A è il triplo della concentrazione nella nube B. Assumendo che le costanti cinetiche k_1 , k_2 e k_3 siano le stesse in A e in B, si stimi il rapporto tra le concentrazioni di H_2 nelle due nubi.
 - b) Perché lo ione H_3^+ non è osservato nell'atmosfera terrestre?
-

8] Il manganese contenuto in 0.5 grammi di acciaio viene ossidato e portato in soluzione in forma di permanganato MnO_4^- . La soluzione ottenuta viene portata al volume di 250 ml e analizzata per via spettrofotometrica nel campo UV-Vis. A 540 nm si misura un valore di assorbanza pari a 0.393 utilizzando una cuvetta con cammino ottico di 1 cm. Noto che l'assorbività molare (coefficiente di estinzione molare) del permanganato a tale lunghezza d'onda vale $202.5 \text{ m}^2/\text{mol}$, si determini la percentuale di manganese nell'acciaio.

9] Data la formula bruta C_4H_8O :

- a) Si riporti la formula di struttura del maggior numero di isomeri che si riesce ad individuare.
 - b) Per ognuno degli isomeri, si indichi la classe di appartenenza secondo la catalogazione della Chimica Organica. Se possibile, si riporti anche il nome dei composti secondo la nomenclatura IUPAC.
 - c) Ci possono essere isomeri con triplo legame carbonio-carbonio?
 - d) Qual è la massima quantità in grammi di H_2 che può reagire (in presenza di opportuni catalizzatori) con 10 grammi di C_4H_8O ?
-

10] Si illustrino i concetti di “controllo termodinamico” e “controllo cinetico” in merito al decorso di reazioni chimiche. Se possibile, si forniscano esempi in astratto e/o prendendo spunto da reazioni di Chimica Organica.

SOLUZIONE ESERCIZIO ①

Poniamo $C_0 = 10^{-2} \text{ M}$

α : grado di dissociazione di $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

$[\text{CN}]_{\text{tot}}$ = concentrazione totale del gruppo CN (presente come CN^- e come HCN) all'equilibrio

Bilanci di materia:

$$[\text{CN}]_{\text{tot}} = 6 \cdot C_0 \cdot \alpha \quad \text{tenendo conto di}$$



$$[\text{HCN}] + [\text{CN}^-] = [\text{CN}]_{\text{tot}} = 6 C_0 \alpha$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow [\text{HCN}] = [\text{CN}^-] \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$$

$\Downarrow$ Raccogliendo $[\text{CN}^-]$

$$[\text{CN}^-] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1 \right) = 6 C_0 \alpha$$

$\Downarrow$

$$[\text{CN}^-] = \frac{6 C_0 \alpha}{\left(\frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1 \right)}$$

Consideriamo ora la costante di dissociazione del complesso:

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

$$[Fe^{2+}] = C_0 \alpha$$

$$[Fe(CN)_6^{4-}] = C_0 - C_0 \alpha = C_0 (1 - \alpha)$$

Sostituendo:

$$K_d = \left(\frac{6 C_0}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} \right)^6 \cdot \frac{\alpha^7}{1 - \alpha} \quad \begin{array}{l} \text{dato del problema} \\ \downarrow \\ = 10^{-37} \end{array}$$

da cui:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^7} = \frac{1}{K_d} \cdot \left(\frac{6 C_0}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} \right)^6 = \frac{1}{10^{-37}} \cdot \left(\frac{6 \cdot 10^{-2}}{1 + \frac{10^{-3}}{4 \cdot 10^{-10}}} \right)^6$$

dati del problema:

$$pH = 3.0 \Rightarrow [H^+] = 10^{-3} M$$

$$K_a = 4 \cdot 10^{-10}$$

$$= 1.9 \cdot 10^{-9}$$

La funzione $(1 - \alpha)/\alpha^7$ è decrescente^{*} per α tra 0 e 1.

Ponendo $\alpha = 0.999$ si otterrebbe $(1 - \alpha)/\alpha^7 = 1.01 \cdot 10^{-3}$, il

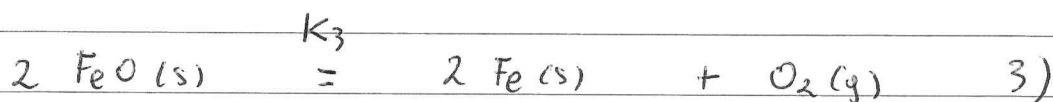
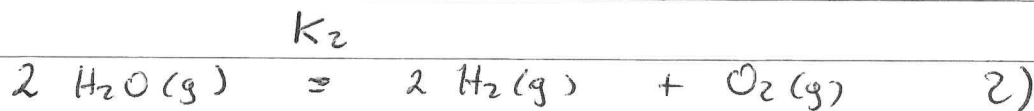
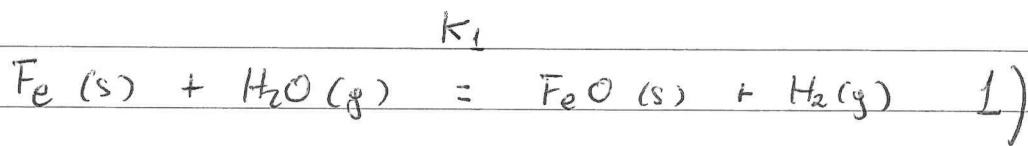
che significa che il reale valore di α deve essere

maggiore di 0.999.

* Si verifica questa affermazione esprimendo la derivata prima della funzione [risulta $6\alpha^{-7} < 0 \quad \forall \alpha \text{ tra } 0 \text{ e } 1$].
proporzionale a

SOLUZIONE ESERCIZIO 2

Scriviamo le tre reazioni in questione:



Tutti gli equilibri sono riferiti alla temperatura di 1000 K.

Esprimeremo le rispettive costanti di equilibrio ponendo le attività delle specie pure in forma condensata pari a 1 e le attività delle specie gassose pari alla pressione parziale divisa per la pressione standard $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ (modello della miscela gassosa ideale):

$$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \cdot \frac{1}{p^\ominus}$$

$$K_3 = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}$$

Le tre costanti di equilibrio sono associate all'energia libera standard di reazione secondo

$$-RT \ln K = \Delta G^\ominus$$

4

I vari $\Delta_f G^\ominus$ sono poi espressi sulla base delle energie libere standard di formazione delle specie secondo la legge di Hess; per convenzione, gli elementi chimici nel proprio stato di riferimento (forma stabile) alla data temperatura hanno $\Delta_f G^\ominus$ pari a zero. Si ha:

$$-RT \ln K_1 = \Delta_r G_{(1)}^\ominus \overset{\text{Hess}}{\downarrow} = \Delta_f G^\ominus(\text{FeO(s)}, T) - \Delta_f G^\ominus(\text{H}_2\text{O(g)}, T) \quad \boxed{A}$$

$$-RT \ln K_2 = \Delta_r G_{(2)}^\ominus = -2 \Delta_f G^\ominus(\text{H}_2\text{O(g)}, T) \quad \boxed{B}$$

$$-RT \ln K_3 = \Delta_r G_{(3)}^\ominus = -2 \Delta_f G^\ominus(\text{FeO(s)}, T) \quad \boxed{C}$$

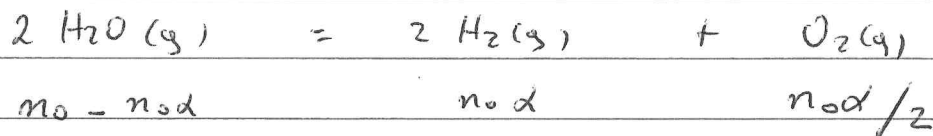
$$T = 1000 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ J/K mol}$$

Dai dati forniti in tabella per l'equilibrio 1) ricaviamo

$$K_1 = \frac{480}{265} = 1.849$$

Consideriamo ora l'equilibrio 2) tenendo conto che si parte da H_2O puro (contenitore inizialmente vuoto) portata poi a 1000 K:



$$n_{\text{tot}} = n_0 \left(1 + \alpha/2 \right)$$

↑
moli totali
in fase gas

Le frazioni molari in fase gas:

$$y_{H_2O} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha/2}$$

$$y_{H_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha/2} ; \quad y_{O_2} = \frac{\alpha}{2(1+\alpha/2)}$$

$$K_2 = \frac{P}{P^\ominus} \cdot \frac{y_{O_2} y_{H_2}^2}{y_{H_2O}^2} = \frac{P}{P^\ominus} \cdot \frac{\alpha^3}{2(1+\alpha/2)(1-\alpha)^2}$$

$$P_{H_2O} = P \cdot y_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P \cdot y_{H_2}$$

$$P_{O_2} = P \cdot y_{O_2}$$

$$P = \text{pressione totale} = 0.1 \text{ atm} \times 1.013 \frac{\text{bar}}{\text{atm}} = 0.1013 \text{ bar}$$

↑
dato del problema

$$\alpha = 0.00646 \cdot 10^{-2}$$

(dato del problema)



$$K_2 = 1.36 \cdot 10^{-14}$$

Nota il valore di K_1 , dalla relazione [A] ricaviamo

$$\Delta_f G^\ominus(FeO(s), T) - \Delta_f G^\ominus(H_2O(g), T) = -5110 \text{ J/mole}$$

Nota il valore di K_2 , dalla relazione [B] ricaviamo

$$-2 \Delta_f G^\ominus(H_2O(g), T) = 265455 \text{ J/mole}$$

$$\Delta_f G^\ominus(FeO(s), T) = -137838 \text{ J/mole}$$

6

Infine, avendo determinato $\Delta G^\circ(\text{FeO}(s), T)$ e utilizzando la relazione [C] si ricava

$$K_3 = e^{-\frac{\Delta G_3^\circ}{RT}} = e^{-\frac{2 \Delta G^\circ(\text{FeO}(s), T)}{RT}} = 4.0 \cdot 10^{-15}$$

Tenendo conto che $K_3 = P_{\text{O}_2}/P^\circ$ segue che:

$$P_{\text{O}_2} = 4.0 \cdot 10^{-15} \text{ bar}$$

↑
pressione di $\text{O}_2(g)$ in
equilibrio con $\text{FeO}(s)$ a 1000 K

A = Acido acetico CH_3COOH

$\text{PMA} = 60.07 \text{ gr/mole}$

L'equilibrio di ripartizione:

$$n A(\text{aq}) = A_n(\text{cea})$$

Ai fini pratici, consideriamo la costante di ripartizione espressa in termini di concentrazioni molari.

$$K = \frac{[A_n(\text{cea})]}{[A(\text{aq})]^n}$$

a) Indichiamo con $i, j = 1, 2, 3, 4, 5$ i vari esperimenti. Prendiamo in considerazione due esperimenti, i -esimo e j -esimo. Tenendo presente che K è sempre la stessa (in prima approssimazione...) a parità di temperatura, deve valere:

$$\frac{[A_n(\text{cea})]^{(i)}}{[A_n(\text{cea})]^{(j)}} = \left(\frac{[A(\text{aq})]^{(i)}}{[A(\text{aq})]^{(j)}} \right)^n$$

$\Downarrow$

$$n = \ln \left(\frac{[A_n(\text{cea})]^{(i)}}{[A_n(\text{cea})]^{(j)}} \right) / \ln \left(\frac{[A(\text{aq})]^{(i)}}{[A(\text{aq})]^{(j)}} \right)$$

8/

Ad esempio, consideriamo la coppia $i=1$ e $j=2$.

Per cui:

$$n = \frac{\ln \left(\frac{0.292 / \cancel{n \cdot PM_A}}{0.363 / \cancel{n \cdot PM_A}} \right)}{\ln \left(\frac{4.87 / \cancel{PM_A}}{5.42 / \cancel{PM_A}} \right)} = 2.04$$

Prendendo altre coppie (i, j) si ottiene ancora un valore molto prossimo a 2. Si deduce pertanto che

$$n = 2 \quad (\text{dimero } A_2 \text{ in } CCl_4).$$

b) $V_W = 100 \text{ ml} = 0.1 \text{ L}$ volume d'acqua

$V_0 = 50 \text{ ml} = 0.05 \text{ L}$ volume di CCl_4

Bilancio di materia con riferimento all'acido acetico, noto che la sua quantità totale è pari a 0.5 g:

$$[A(aq)] \cdot V_W + 2 \cdot [A_2(CCl_4)] \cdot V_0 = \frac{0.5}{PM_A} \text{ moli}$$

↑
concentrazioni molari

Valutiamo la costante di ripartizione K , dato che ora sappiamo che $n = 2$.

$$K = \frac{[A_2(CCl_4)]}{[A(aq)]^2}$$

Utilizziamo i dati dell'esperimento 1:

$$[A_2(CCl_4)] = \frac{0.292}{2 \cdot PMA} \text{ mol/L}$$

$$[A(aq)] = \frac{4.87}{PMA} \text{ mol/L}$$

↓

$$K = \frac{0.292 / 2 PMA}{(4.87 / PMA)^2} = 0.370 \text{ L/mol}$$

$$K = \frac{[A_2(CCl_4)]}{[A(aq)]^2} \Rightarrow [A_2(CCl_4)] = K \cdot [A(aq)]^2$$

↓

$$(2KV_0)[A(aq)]^2 + V_W[A(aq)] - 0.5/PMA = 0$$

↓

$$[A(aq)] = -\frac{V_W}{4KV_0} + \sqrt{\left(\frac{V_W}{4KV_0}\right)^2 + \frac{0.5}{2KV_0 \cdot PMA}} = 0.0809 \text{ mol/L}$$

↓

$$[A_2(CCl_4)] = 2.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow 0.0145 \text{ g di } CH_3COOH \text{ presente in } 50 \text{ ml di } CCl_4.$$

$$2 \cdot [A_2(CCl_4)] \cdot V_0 \times PMA$$

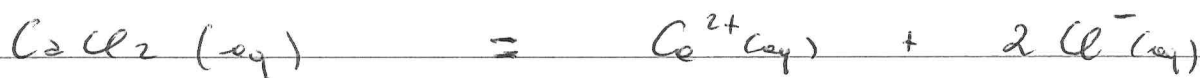


$$2) \quad |\Delta T_{\text{fus}}| = K_f \cdot m_{\text{TOT}}$$

molalità dei soluti con riferimento
a tutte le particelle (neutre e ioni)
presenti in soluzione

Per soluzioni acquose diluite approssimiamo la molalità
alla molarità:

$$m_i \approx C_i$$



$$C_0 - \alpha C_0$$

$$\alpha C_0$$

$$2 \alpha C_0$$

α : grado di dissociazione

$$m_{\text{Ca}^{2+}} \approx \alpha C_0$$

$$m_{\text{Cl}^-} \approx 2 \alpha C_0$$

$$m_{\text{CaCl}_2} \approx C_0 (1 - \alpha)$$

(a livello di valore numerico, non
di unità di misura!)



$$|\Delta T_{\text{fus}}| = K_f \cdot (m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{CaCl}_2})$$

$$0.482^\circ\text{C} \approx K_f \cdot C_0 \cdot (1 + 2\alpha)$$

$$1.86^\circ\text{C kg/mol} \quad 0.1 \text{ mol/L} \approx 0.1 \text{ mol/kg}$$



$$\alpha = 0.796 \quad (79.6\%)$$

b) Consideriamo l'aggiunta di NaCl e poniamo

C_s : concentrazione di NaCl in mol/L

Assumiamo NaCl completamente dissociato.

$$m_{TOT} = m_{Ca^{2+}} + m_{Na^+} + m_{Cl^-} + m_{CaCl_2}$$

$\overset{12}{\text{CaCl}}$	$\overset{12}{C_s}$	$\overset{12}{C_s + 2C_0\alpha}$	$\overset{12}{C_0(1-\alpha)}$

$$= 2 C_s + C_0 (1 + 2\alpha)$$

Attenzione : il valore di α è diverso dal valore determinato al punto a) in assenza di NaCl !

Possiamo scrivere due equazioni :

$$1) \quad |\Delta T_{fus}| = K_f \cdot [2 C_s + C_0 (1 + 2\alpha)]$$

$$2) \quad \overset{\text{Term}}{K_d} = \frac{m_{Ca^{2+}} (m_{Cl^-})^2}{m_{CaCl_2} (m^\ominus)^2} \rightarrow K_d = \frac{[Ca^{2+}] [Cl^-]^2}{[CaCl_2]} \quad ?$$

↗

costante di equilibrio
termodinamica

↗

costante di
equilibrio ai
limiti pratica

Quindi :

$$\begin{cases} |\Delta T_{fus}| = K_f [2 C_s + C_0 (1 + 2\alpha)] & 1) \\ \frac{\alpha (C_s + 2C_0\alpha)^2}{1 - \alpha} = K_d & 2) \end{cases}$$

Dalla equazione 2) posso ricavare il
 grado di dissociazione α in funzione di C_0 e C_S ;
 inserendo in equazione 1) ottengo $|\Delta T_{fus}|$.

Per rispondere all'ultima domanda posso esplicitare la
 derivata

$$\frac{d|\Delta T_{fus}|}{dC_S}$$

e valutarla in $C_S = 0$.

Dalla 1) si ottiene

$$\frac{d|\Delta T_{fus}|}{dC_S} = 2 K_f + 2 K_f C_0 \cdot \left. \frac{d\alpha}{dC_S} \right|_{C_0, K_d}$$

derivata parziale
 rispetto a C_S tenendo fissi C_0 e K_d
 come parametri

Dalla 2) ricaviamo:

$$4 C_0^2 \alpha^3 + 4 C_0 C_S \alpha^2 + (C_S^2 + K_d) \alpha - K_d = 0$$

Derivando rispetto a C_S :

$$4 C_0^2 \cdot 3 \alpha^2 \frac{\partial \alpha}{\partial C_S} + 4 C_0 \alpha^2 + 4 C_0 C_S \cdot 2 \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial C_S} + 2 \alpha C_S + (C_S^2 + K_d) \frac{\partial \alpha}{\partial C_S} = 0$$

dalla quale si ricava la derivata parziale di interesse:

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial C_s} \right|_{C_0, K_d} = - \frac{4 C_0 \alpha^2 + 2 \alpha C_s}{12 C_0^2 \alpha^2 + 8 C_0 C_s \alpha + C_s^2 + K_d}$$

Valutiamo tale derivata in $C_s = 0$ (assenza di Nacc):

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial C_s} \right|_{C_0, K_d, C_s=0} = - \frac{4 C_0 \alpha^2}{12 C_0^2 \alpha^2 + K_d}$$

qui $\alpha = 0.796$, il valore determinato precedentemente in assenza di Nacc.

Si ottiene quindi:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d |\Delta T_{fus}|}{d C_s} \right|_{C_s=0} &= 2 K_f \cdot \left[1 - \frac{4 C_0^2 \alpha^2}{12 C_0^2 \alpha^2 + K_d} \right] \\ &= 2 K_f \cdot \left(\frac{8 C_0^2 \alpha^2 + K_d}{12 C_0^2 \alpha^2 + K_d} \right) > 0 \end{aligned}$$

Sviluppando $|\Delta T_{fus}|$ in serie di potenze di C_s (rispetto a $C_s = 0$) si ha:

$$|\Delta T_{fus}| = |\Delta T_{fus}|_{C_s=0} + \left. \frac{d |\Delta T_{fus}|}{d C_s} \right|_{C_s=0} \cdot C_s + \text{termini d'ordine superiore}$$

$\Downarrow$

$$|\Delta T_{fus}| \approx |\Delta T_{fus}|_{C_s=0} + 2 K_f \left(\frac{8 C_0^2 \alpha^2 + K_d}{12 C_0^2 \alpha^2 + K_d} \right) C_s$$

$|\Delta T_{fus}|$ cresce linearmente per piccole aggiunte di Nacc.

SOLUZIONE ESERCIZIO (5)

M : elemento incognito

Stato tetravalente di M $\Rightarrow$ MO_2 e- la formula
bruta minima dell'ossido

Peso atomico d. O = 16 gr/mole

In 1 mole d. MO_2 :

$$\frac{2 \cdot 16}{P_{AM} + 2 \cdot 16} = 0.24 \Rightarrow P_{AM} = 101.3 \text{ gr/mole}$$

↑
 peso atomico d. M

↑
 dato del problema

↑
 Si tratta dell'elemento Ru

L'ossido in questione e- RuO_2

Il ruthenio forma anche altre ossidi:

Ru_2O_3 in forma idratata

RuO_3 instabile

RuO_4 solido molto volatile

SOLUZIONE ESERCIZIO 6

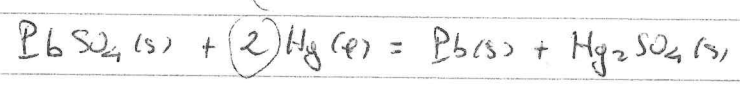
2) Assumiamo, ragionevolmente, di operare con anodo e catodo alla medesima pressione mantenuta costante.

In caso di corto-circuito, il calore svolto (calore scambiato con il termoforo) è pari alla variazione di entalpia del "sistema pila". Indichiamo con q_{reaz} tale quantità di calore. Si ha:

$$q_{\text{reaz}} = \Delta H = \underbrace{\zeta}_{\substack{\text{grado di} \\ \text{avanzamento della} \\ \text{reazione}}} \cdot \underbrace{\Delta H_r^\ominus}_{\substack{\text{Entalpia standard} \\ \text{della reazione}}}$$

$$\equiv \frac{2 \text{ gr / PA}_{\text{Hg}}}{\text{mol}}$$

$$\xrightarrow{(2)} = 4.99 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\Delta H_r^\ominus \xrightarrow{\text{Hess}} \equiv \Delta H_f^\ominus(\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})) - \Delta H_f^\ominus(\text{PbSO}_4(\text{s}))$$

(Hg(l) e Pb(s) sono nel proprio stato di riferimento)

Utilizzando i dati forniti in tabella si trova

$$\Delta H_f^\ominus = -176.22 \text{ kJ/mol}$$

Si ottiene quindi $q_{\text{reat}} = -0.879 \text{ kJ}$

La pila cede calore al termostato

b) Collegando anodo e catodo con un conduttore di data resistenza viene effettuato del lavoro elettrico W_{el} .

Per questo tipo di cella la forza elettromotrice E è costante e coincidente con E° (f.e.m. standard).

Il lavoro elettrico è pertanto

$$W_{\text{el}} = -z \cdot \underbrace{F}_{\substack{\uparrow \\ \text{costante} \\ \text{di Faraday}}} \cdot \underbrace{E^\circ}_{\substack{\uparrow \\ \text{Lavoro} \\ \text{effettuato} \\ \text{dalla pila}}} < 0$$

$z=2$
 elettrom.
 nella redox

In queste condizioni si ha

$$\Delta H = q + W_{\text{el}}$$

$\Downarrow$

$$q = \Delta H - W_{\text{el}} = \underbrace{q_{\text{reat}}}_{\substack{\uparrow \\ \text{negativo}}} - \underbrace{W_{\text{el}}}_{\substack{\uparrow \\ \text{quantità} \\ \text{positiva}}}$$

$\Downarrow$

$$|q| < |q_{\text{reat}}|$$

Il calore ceduto dalla cella al termostato è inferiore a $|q_{\text{reat}}|$ in quanto parte di ΔH è utilizzato per compiere lavoro elettrico.

c) Il super-sistema pila + termostato è un sistema isolato (trascuriamo la resistenza).

Per il 2° Principio della Termodinamica si ha

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{cella} + \Delta S_{termostato} > 0$$

d) Per questo tipo di cella (specie pure in fase condensata) si ha che

$$E \equiv E^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{2F}$$

$$\Delta_r G^{\circ} = \overset{\text{Hess}}{\Delta_f G^{\circ}}(\text{Hg}_2\text{SO}_4(s)) - \Delta_f G^{\circ}(\text{PbSO}_4(s))$$

Energia libera standard della reazione

$$= -187.33 \text{ kJ/mol}$$

da dati in tabella

$\Downarrow$

$$E^{\circ} = 0.971 \text{ V}$$

$$-2F \frac{E^{\circ}}{T} = \frac{\Delta_r G^{\circ}}{T}$$

$\Downarrow$

$$-2F \frac{d(E^{\circ}/T)}{d(1/T)} = \frac{d(\Delta_r G^{\circ}/T)}{d(1/T)} = \Delta_r H^{\circ}$$

Gibbs-Helmholtz

⇓

$$\frac{d(E^\circ/T)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_r H^\circ}{2F} \quad (*)$$

$$\frac{d(E^\circ/T)}{d(1/T)} = E^\circ - T \frac{dE^\circ}{dT} = - \frac{\Delta_r H^\circ}{2F}$$

⇓

$$\frac{dE^\circ}{dT} = \frac{E^\circ + \frac{\Delta_r H^\circ}{2F}}{T}$$

$$= \frac{(0.971 - 0.913) \text{ V}}{298 \text{ K}}$$

$$= 1.94 \cdot 10^{-4} \text{ V/K} > 0$$

↑
La f.e.m. aumenta
all'aumentare della
temperatura.

e) Integrando la Eq. (*) tra T_1 e T_2 assumendo $\Delta_r H^\circ \approx \text{costante}$ in tale campo, si ottiene

$$\frac{E^\circ(T_2)}{T_2} \approx \frac{E^\circ(T_1)}{T_1} + \frac{\Delta_r H^\circ(T_1)}{2F} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 308 \text{ K (35}^\circ\text{C)}$$

⇓

$$E^\circ(35^\circ\text{C}) \approx 0.973 \text{ V}$$



d) Trattando di processi elementari, possiamo esprimere le velocità di variazione delle concentrazioni di H_2^+ e di H_3^+ sulla base delle leggi cinetiche determinate dalla stechiometria:

$$\frac{d[H_2^+]}{dt} = k_1 [H_2] - k_2 [H_2] [H_2^+]$$

$$\frac{d[H_3^+]}{dt} = k_2 [H_2] [H_2^+] - k_3 [H_3^+]$$

Ponendo $d[H_2^+]/dt = 0$ e $d[H_3^+]/dt = 0$ in quanto

si è in condizioni di stazionarietà, si

ricava

$$[H_2^+] = \frac{k_1}{k_2}$$

$$[H_3^+] = \frac{k_2}{k_3} [H_2] [H_2^+] = \frac{k_2}{k_3} [H_2] \frac{k_1}{k_2}$$

↓

$$[H_3^+] = \frac{k_1}{k_3} [H_2]$$

Di conseguenza:

$$\frac{[H_3^+]_{\text{nube A}}}{[H_3^+]_{\text{nube B}}} = \overset{\text{dato del problema}}{\downarrow} 3 = \frac{[H_2]_{\text{nube A}}}{[H_2]_{\text{nube B}}}$$

b) L'atmosfera terrestre e^- molto più densa delle nubi interstellari.

Lo ione H_3^+ e^- pertanto rapidamente decomposto a causa di processi reattivi bimolecolari, poco rilevanti nelle nubi interstellari...

Indichiamo con x i grammi di Mn in 0.5 gr del dato acciaio.

$$PA_{Mn} = 54.938 \text{ gr/mole.}$$

$$\frac{x}{54.938} = \text{moli di } Mn \equiv \text{moli di } MnO_4^- \text{ in soluzione}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{x}{54.938} \cdot \left(\frac{1000}{250} \right) \cdot 10^3 \text{ moli/m}^3$$

$$Abs = \epsilon \cdot l \cdot c$$

(assorbante) $\uparrow$
Lambert-Beer

$$= 202.5 \frac{m^2}{mole} \cdot 10^{-2} m \cdot (x \cdot 72.81) \frac{mole}{m^3}$$

ϵ l c

$$Abs = 0.393 \Rightarrow x = 2.67 \cdot 10^{-3} \text{ gr}$$

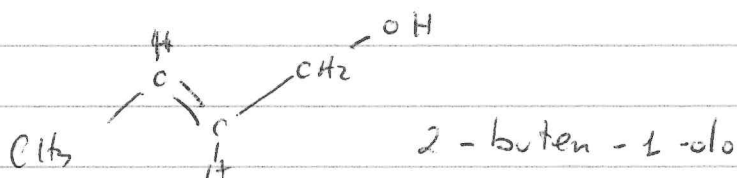
dato del problema

$$\Downarrow$$

$$\% Mn = \left(\frac{x}{0.5} \right) \cdot 100 = 0.534 \%$$

SOLUZIONE ESERCIZIO 9

a, b) La formula bruta C_4H_8O corrisponde ad una moltitudine di composti. (alcoli, eteni, epossidi; composti carbonilici) con grado di insaturazione 1. Tali isomeri sono facilmente generabili. Un solo esempio:

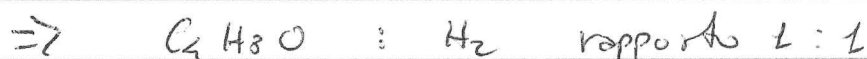


(...)

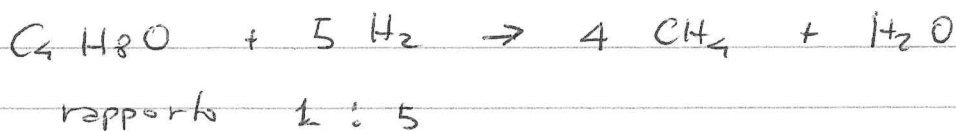
c) Non possono esserci tripli legami C-C: il grado di insaturazione è 1 (1 doppio legame o un anello).

d) Questo quesito è interpretabile in molti modi.

1) Quantità di H_2 in relazione alla rimozione dell'insaturazione



2) All'estremo opposto: riduzione di C_4H_8O a metano:



10 gr di C_4H_8O corrispondono a 0.139 moli

Nel caso 1) : 0.278 gr H_2

Nel caso 2) : 1.389 gr H_2

Ci sono poi situazioni intermedie...

SOLUZIONE ESERCIZIO 10

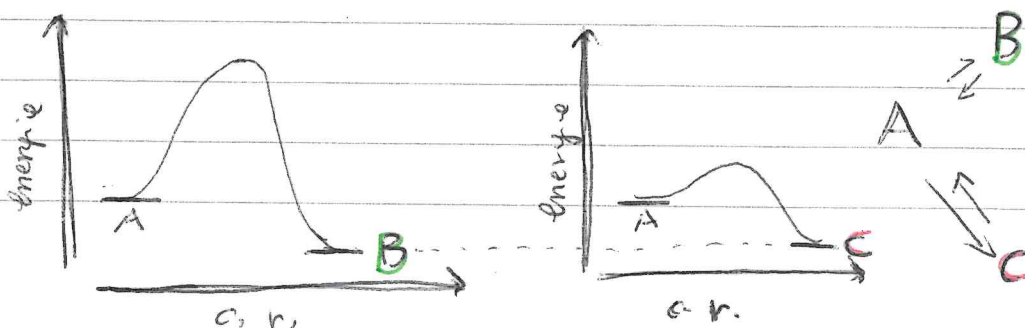
Facciamo riferimento alla situazione ideale più semplice: reazioni che avvengono in soluzione ben mescolata e termostata.

I concetti di "controllo termodinamico" e "controllo cinetico" acquisiscono significato in relazione ad una data finestra temporale di durata Δt a partire da condizioni iniziali stabilite.

Per $\Delta t \rightarrow \infty$ la miscela di reazione raggiunge la composizione all'equilibrio.

Se Δt è finito, la composizione della miscela differisce da quella di equilibrio. Immaginando di "congelare" l'avanzamento della reazione (ad esempio abbassando repentinamente la temperatura), la miscela manterrebbe la composizione di non-equilibrio. Questo è il caso di stato di non-equilibrio "congelato" prodotto sotto "controllo cinetico".

Ad esempio, consideriamo un reagente A che può formare due prodotti, B e C, di pari stabilità termodinamica. Assumiamo che i processi $A \rightleftharpoons B$ e $A \rightleftharpoons C$ siano reazioni elementari del 1° ordine. In diagrammi di energia (libera) vs. coordinata di reazione potremmo avere la seguente situazione



Appare chiaro che per $\Delta t \rightarrow \infty$, all'equilibrio, le concentrazioni di B e C saranno le stesse ("controllo termodinamico"). Se invece Δt è finito e sufficientemente breve, la concentrazione di C al tempo Δt sarà maggiore di quella di B in quanto l'energia di attivazione del processo $A \rightarrow B$ (e anche quella del processo inverso) è superiore a quella del processo $A \rightarrow C$. Ricordiamo che, secondo Arrhenius, si ha

$$k \propto e^{-E_a/RT}$$

A questo proposito, il "controllo cinetico" sarà più efficace a temperature basse, mentre l'effetto discriminante sarà minore a temperature più elevate. Infatti, nel limite di $RT \gg E_a$ la costante cinetica tende ad assestarsi sul valore dato dal fattore pre-esponentiale (il quale è tipicamente poco sensibile ai dettagli del profilo energetico ...).

Ovviamente, questi sono solo i preamboli per potere impostare una trattazione più rigorosa ed esauritiva.