

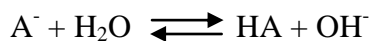
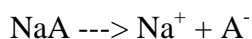
Esercitazione 14 del 14/12/2020_SQUADRA 2

1) Calcolare quanti grammi di lattato di sodio è necessario sciogliere in 0.760 dm^3 di una soluzione di acido lattico (acido 2-idrossi propionico) 0.350 M ($K_a = 1.38 \times 10^{-4}$) per avere una soluzione tampone a pH 4.

R: In soluzione abbiamo due equilibri, quello dovuto alla dissociazione dell'acido lattico (HA), regolato dalla K_a



e quello di idrolisi basica del lattato di sodio



Una situazione simile (Acido debole più sale di quell'acido debole con una base forte) è definita soluzione tampone. Supponendo che HA, in quanto acido debole, sia poco dissociato, $[\text{HA}] \sim C_a$ (concentrazione iniziale dell'acido). Supponendo inoltre che un comportamento analogo sia proprio anche dell'anione A^- , allora $[\text{A}^-] \sim C_s$ (concentrazione iniziale del sale).

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \approx \frac{[\text{H}^+] C_s}{C_a} \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \times \frac{C_a}{C_s} \quad (\text{EQUAZIONE DI HENDERSON-HASSELBACH})$$

$$\text{Dai dati del problema possiamo ricavare } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4}$$

Noto il valore di K_a e di C_a , l'unica incognita rimane C_s

$$C_s = K_a \times \frac{C_a}{[\text{H}^+]} = 1.38 \times 10^{-4} \times \frac{0.35}{1 \times 10^{-4}} = 0.483 \text{ M}$$

$$\text{molNaA} = C_s \times V_{\text{soluzione}} = 0.483 \text{ mol/L} \times 0.760 \text{ L} = 0.376 \text{ mol}$$

$$g(\text{NaA}) = \text{molNaA} \times \text{MM}(\text{NaA}) = 0.376 \text{ mol} \times 112.06 \text{ g/mol} = 41.11 \text{ g}$$

2) 25 ml di una soluzione 0.35 M di acido acetico (CH_3COOH , $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$), vengono titolati con una soluzione di NaOH 0.2 M . Calcolare il pH della soluzione: a) all'inizio, b) dopo l'aggiunta di 12 ml di NaOH , c) al punto di equivalenza, d) dopo l'aggiunta di 50 ml di NaOH .

R: a) All'inizio della titolazione nessun volume di NaOH è stato aggiunto, quindi ci troviamo di fronte ad una soluzione di un acido debole monoprotico

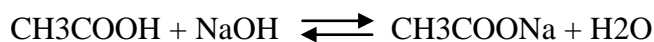


Considerando valida l'approssimazione che $\text{Ca} - [\text{H}^+] \sim \text{Ca}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times \text{Ca}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.35} = 2.51 \times 10^{-3} \text{ M } (<5\% \text{ Ca})$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2.51 \times 10^{-3}) = 2.60$$

b) Aggiungendo 12 mL di NaOH andiamo incontro ad una reazione acido-base



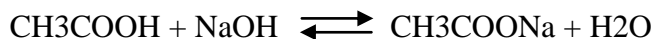
Dobbiamo capire chi è il reagente limitante della reazione e la natura della soluzione risultante.

Calcoliamo $n(\text{NaOH})$ (aggiunte) e $n(\text{CH}_3\text{COOH})$

$$n(\text{NaOH}) = 0.012 \text{ L} \times 0.2 \text{ mol/L} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.35 \text{ mol/L} \times 0.025 \text{ L} = 8.75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Per facilitarci impostiamo uno schema



inizio	8.75×10^{-3}	2.4×10^{-3}	0	0
fine	6.35×10^{-3}	0	2.4×10^{-3}	2.4×10^{-3}

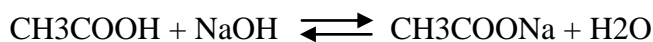
Ci troviamo di fronte ad una soluzione tampone (Acido acetico + acetato di sodio). Possiamo, quindi, determinare la concentrazione degli ioni H^+ dall'equazione di Henderson-Hasselbach ed, infine, il pH.

$$[\text{H}^+] = K_a \times \text{Ca}/\text{Cs} = 1.8 \times 10^{-5} \times 6.35 \times 10^{-3} / 2.4 \times 10^{-3} = 7.84 \times 10^{-6} \text{ M}$$

(NB, in questo caso il rapporto tra le concentrazioni molari è corrispondente al rapporto tra le moli, essendo il volume totale condiviso da entrambe le specie.)

$$\text{pH} = 5.10$$

c) All'equivalenza, il n di moli di NaOH aggiunte è pari al n di moli di acido acetico iniziale (essendo il rapporto stechiometrico 1:1).



inizio	8.75×10^{-3}	8.75×10^{-3}	0	0
fine	0	0	8.75×10^{-3}	8.75×10^{-3}

La soluzione finale sarà quindi una soluzione di acetato di sodio, sale che dà idrolisi basica.
Considerando valide tutte le approssimazioni del caso

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_s \times K_w / K_a} =$$

Per calcolare C_s abbiamo bisogno di sapere a quanto ammonta il volume totale della soluzione.
Calcoleremo il volume aggiunto di NaOH:

$$V_{\text{agg}}(\text{NaOH}) \cdot n(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH}) = 8.75 \times 10^{-3} / 0.2 = 0.04375 \text{ L}$$

La concentrazione molare finale dell'acetato di sodio (C_s) sarà quindi

$$C_s = 8.75 \times 10^{-3} / (0.025 + 0.04375) = 0.1273 \text{ M}$$

Calcoliamo $[\text{OH}^-]$, pOH ed, infine, pH

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.1273 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5}} = 8.41 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5.08; \text{pH} = 8.92$$

d) All'aggiunta di 50 mL di NaOH avremo un eccesso di base, che dominerà il pH della situazione.
Per determinare la concentrazione molare della soluzione finale di NaOH, calcoliamo il $n(\text{NaOH})$ aggiunte

$$n(\text{NaOH})_{\text{agg}} = 0.05 \text{ L} \times 0.2 \text{ mol/L} = 0.010 \text{ mol}$$

e consideriamo che reagiranno quantitativamente con 8.75×10^{-3} mol di acido acetico. Rimarranno, quindi

$$n(\text{NaOH})_{\text{eccesso}} = 0.01 - 8.75 \times 10^{-3} = 0.00125 \text{ mol.}$$

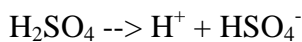
Dividendo per il volume totale otteniamo la concentrazione di NaOH, che corrisponde alla concentrazione molare di OH^- (essendo NaOH base forte), permettendoci di calcolare pOH ed, infine, pH

$$[\text{NaOH}] = 0.00125 \text{ mol} / (0.05 + 0.025) \text{ L} = 0.01667 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1.78; \text{pH} = 12.22$$

3) Determinare il pH di una soluzione 0.27 M di acido solforico (H₂SO₄), sapendo che Ka2 = 1.02x10⁻².

R: L'acido solforico è un acido diprotico, ovvero capace di fornire 2 mol di ioni H⁺ per ogni mole di acido.



Mentre la prima dissociazione dell'acido solforico è quantitativa, in quanto si comporta da acido forte, la seconda dissociazione è all'equilibrio, regolata dalla Ka2 (seconda costante di dissociazione acida). Il pH, quindi, dipenderà dalla somma degli H⁺ provenienti dalla I dissociazione e di quelli provenienti dalla II dissociazione.

Essendo un acido forte in prima dissociazione, risulterà che

$$[\text{H}^+]_{\text{I dissociazione}} = C_a = 0.27 \text{ M}$$

Per determinare [H⁺]_{IIdissociazione}, invece, dobbiamo avvalerci della formula per il calcolo della Ka2

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{IIdissociazione}}[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

Sapendo che [SO₄²⁻] = [H⁺]_{IIdissociazione} e supponendo che [HSO₄⁻] = C_a - x ~ C_a, possiamo riscrivere la Ka2 come segue

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{IIdissociazione}}^2}{C_a}$$

da cui

$$[\text{H}^+]_{\text{IIdissociazione}} = \sqrt{K_{a2} \times C_a} = \sqrt{1.02 \times 10^{-2} \times 0.27} = 0.05 \text{ M} > 5\% C_a!! \text{ APPROSSIMAZIONE NON VALIDA}$$

Dobbiamo quindi risolvere l'equazione di secondo grado che deriva dall'espressione completa della Ka2. Consideriamo l'equilibrio



inizio Ca Ca 0

eq. Ca-x Ca+x x

$$K_{a2} = \frac{(Ca + x)(x)}{(Ca - x)}$$

$$\text{Otterremo } x = [\text{H}^+]_{\text{Idiss}} = 9.496 \times 10^{-3} \text{ M}$$

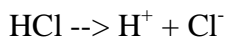
Calcoliamo la concentrazione molare totale di H^+ della soluzione e, di conseguenza, il pH

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{Idissociazione}} + [\text{H}^+]_{\text{Idissociazione}} = 9.496 \times 10^{-3} + 0.27 = 0.2794 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 0.55$$

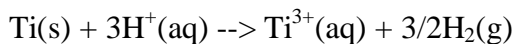
4) Spiegare cosa accade quando una barretta di titanio viene posta in una soluzione acquosa di HCl 1 M. E' possibile replicare il fenomeno con una barretta di oro? ($E^\circ \text{Ti}^{3+}/\text{Ti} = -1.21 \text{ V}$; $E^\circ \text{Au}^{3+}/\text{Au} = +1.50 \text{ V}$).

R: HCl è un acido forte e quindi completamente dissociato nei suoi ioni



Quando inseriamo dentro una barretta di titanio metallico, essendo al suo stato di ossidazione più basso, questo deve necessariamente andare incontro ad ossidazione, passando da Ti(0) a Ti(III). Sarà, quindi, necessario un partner redox che, al contempo, vada incontro a riduzione. Delle specie presenti, solo H^+ può andare incontro a riduzione, generando idrogeno, in quanto Cl^- vede già il cloro nel suo stato di ossidazione più basso.

La reazione complessiva che supponiamo avvenga sarà quindi



Perché possa avvenire, il ΔG° associato al processo deve essere < 0 . In condizioni standard, questo accade quando la $E^\circ_{\text{cella}} > 0$, in quanto

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cella}}$$

Noto che $E^\circ \text{Ti}^{3+}/\text{Ti} = -1.21 \text{ V}$ ed $E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0 \text{ V}$ e ricordandoci che $E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}}$, E°_{cella} , sarà, secondo la reazione che abbiamo scritto:

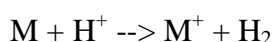
$$E^\circ_{\text{cella}} = 0 - (-1.21) = 1.21 \text{ V e quindi } > 0$$

La reazione è spontanea, mettendo una barretta di titanio in una soluzione di HCl 1M in condizioni standard avremo sviluppo di H_2 .

Per valutare se un fenomeno analogo avviene a seguito dell'inserimento di una barretta di oro, basterà fare lo stesso ragionamento. Ci accorgeremo che $E^\circ_{\text{cella}} = 0 - (+1.50) = -1.50$ e quindi < 0 . La reazione non sarà, quindi, spontanea e non avremo sviluppo di idrogeno.

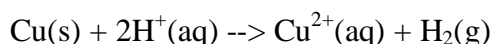
5) Proporre un materiale metallico adatto alla conservazione di una soluzione acquosa di HBr 1 M, spiegando la motivazione. Cosa accadrebbe se aggiungessi, o nella soluzione Cu in polvere? e con Zn in polvere?

R: Un materiale metallico adatto a contenere una soluzione acquosa di HBr 1 M è un materiale per cui



abbia un $E^\circ_{\text{cella}} < 0$. Questa condizione è vera per tutti i metalli che hanno potenziale redox di coppia > 0 come oro, rame, argento.

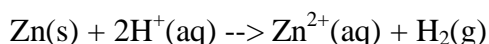
Se aggiungessimo del Cu metallico in polvere, l'unica reazione plausibile sarebbe



la quale ha un $E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0 - (+0.34) = -0.34 \text{ V}$

La reazione, però, in condizioni standard e basandoci sui potenziali di riduzione non è termodinamicamente favorita. Possiamo concludere che, all'atto pratico, l'aggiunta di Cu in polvere non comporta nessun effetto.

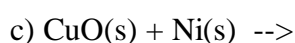
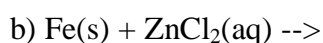
Aggiungendo Zn in polvere, invece, l'unica reazione plausibile sarebbe



la quale ha un $E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = 0 - (-0.763) = +0.763 \text{ V}$

La reazione, però, in condizioni standard e basandoci sui potenziali di riduzione è termodinamicamente favorita. Possiamo concludere che l'aggiunta di Zn in polvere provoca sviluppo di idrogeno gassoso.

6) Considerando una cella galvanica, prevedere i prodotti possibili della seguenti reazioni redox:



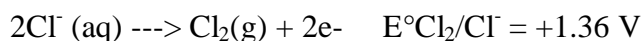
Utilizzando le tabelle dei potenziali standard di riduzione, determinare il potenziale di cella, il ΔG° ed indicarne la spontaneità in condizioni standard.

R: Per svolgere l'esercizio 6) si impiega un approccio analogo a quello dell'esercizio 5)

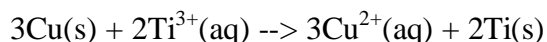
Considerando la reazione a)



le specie in gioco saranno Cu(s) , $\text{Ti}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Sapendo che in una cella galvanica abbiamo una riduzione al catodo ed un'ossidazione all'anodo, l'unica riduzione possibile è quella del catione $\text{Ti}^{3+}(\text{aq})$. Sono, invece, possibili due ossidazioni.



Tra le due coppie di specie, quella più incline ad andare incontro ad ossidazione sarà quella con un potenziale standard di riduzione inferiore, quindi Cu(s) . La reazione complessiva presunta sarà



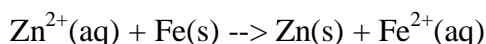
che avrà $E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ \text{Ti}^{3+}/\text{Ti} - E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = -1.21 - (0.34) = -1.55 \text{ V}$. La reazione non è quindi spontanea, fatto confermato dal calcolo di ΔG°

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cella}} = -6 \text{ mol} \times 96485 \text{ C/mol} \times (-1.55) \text{ J/C} =$$

b) Per la reazione



le specie in gioco saranno Fe(s) , $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Noto che $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0.771 \text{ V}$, $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.763 \text{ V}$; $E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = +1.36 \text{ V}$, l'unica reazione possibile sarà

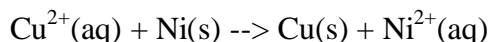


che avrà $E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} - E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0.763 - (-0.771) = +0.008 \text{ V}$. La reazione è spontanea, confermato dal calcolo di ΔG°

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cella}} = -2 \text{ mol} \times 96485 \text{ C/mol} \times (+0.008) \text{ J/C} =$$

c) per la reazione $\text{CuO(aq)} + \text{Ni(s)} \rightarrow$

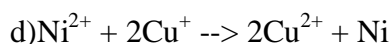
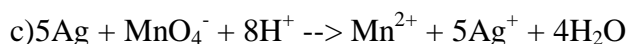
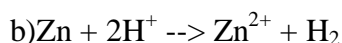
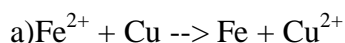
le specie in gioco saranno $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{Ni}(\text{s})$. Noto che $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34 \text{ V}$, $E^\circ \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0.25 \text{ V}$, $E^\circ \text{O}_2/\text{O}^{2-} = 1.23 \text{ V}$, l'unica reazione possibile sarà



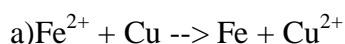
che avrà $E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} - E^\circ \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = 0.34 - (-0.25) = +0.59 \text{ V}$. La reazione è spontanea, confermato dal calcolo di ΔG°

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cella}} = -2 \text{ mol} \times 96485 \text{ C/mol} \times (+0.59) \text{ J/C} =$$

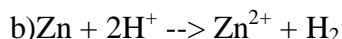
7) Indicare se le seguenti reazioni di ossidoriduzione sono favorite dal punto di vista termodinamico in condizioni standard:



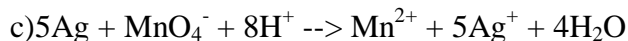
R: Lo svolgimento dell'esercizio rispecchia quello dell'esercizio precedente. Basterà, infatti, determinare E°_{cella} per la reazione così come è scritta. Se $E^\circ_{\text{cella}} > 0$, allora la reazione sarà termodinamicamente favorita in condizioni standard.



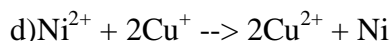
$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} - E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = -0.771 - 0.34 = -1.101 \text{ V} \quad \underline{\text{NON SPONTANEA}}$$



$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 - E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = 0 - (-0.763) = +0.763 \text{ V} \quad \underline{\text{SPONTANEA}}$$



$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} - E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 1.491 - 0.7996 = \quad \underline{\text{NON SPONTANEA}}$$



$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} - E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = -0.25 - 0.158 = \quad \underline{\text{NON SPONTANEA}}$$

