

1A=5D] 40.0 ml di una soluzione 1.00 M di KNO₃, acidificata con 160.0 ml di una soluzione di HCl 1.25 M, vengono sottoposti ad elettrolisi. Considerando le specie in soluzione, scrivere le semireazioni di riduzione per ciascuna di esse, individuare in quale senso tali reazioni possono avvenire (riduzione o ossidazione). Indicare la reazione che richiede l'applicazione della tensione minima agli elettrodi e calcolarne la differenza di potenziale. Spiegare inoltre come ci si aspetta possa variare tale differenza con il procedere della reazione, e se il pH varierà in modo importante.

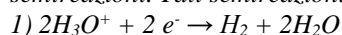
N.B. Trascurare le eventuali sovratensioni e le ipotetiche reazioni di NO₃⁻. **(15 punti)**

Svolgimento: Le specie presenti in soluzione saranno K⁺, NO₃⁻, H₃O⁺, Cl⁻ (OH⁻ è presente in misura molto limitata, dipendente da K_w, essendo la soluzione acida). Le concentrazioni di tali specie vanno calcolate tenendo conto della diluizione. Il volume finale sarà dato dalla somma dei volumi, quindi 0.200 l. Le concentrazioni finali degli ioni saranno quindi date dal rapporto tra le moli iniziali e il volume finale:

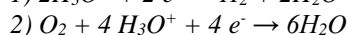
$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.160 \text{ l} \cdot 1.25 \text{ M} = 0.200 \text{ mol}; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.200 \text{ mol} / 0.20 \text{ l} = 1.00 \text{ M}, \text{ da cui si deduce } \text{pH} = 0.00.$$

$$n(\text{K}^+) = 0.040 \text{ l} \cdot 1.00 \text{ M} = 0.040 \text{ mol}; [\text{K}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0.040 \text{ mol} / 0.20 \text{ l} = 0.200 \text{ M}.$$

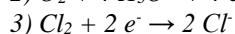
Nei casi in cui le concentrazioni non sono unitarie, è necessario applicare l'equazione di Nernst per determinare i potenziali delle semireazioni. Tali semireazioni (tutte indicate come reazioni di riduzione) sono le seguenti:



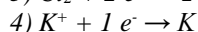
$$E^0 = +0.00 \text{ V}$$



$$E = E^0 = +1.23 \text{ V assumendo } 1.0 \text{ atm la } p_{\text{O}_2}$$

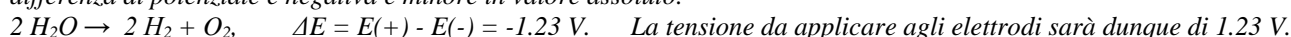


$$E = E^0 = +1.36 \text{ V assumendo } 1.0 \text{ atm la } p_{\text{Cl}_2}$$



$$E^0 = -2.93 \text{ V}; E = -2.93 + 0.059 \cdot \log[\text{K}^+] = -2.97 \text{ V}$$

Considerando le specie effettivamente presenti in soluzione, le reazioni 1 e 4 potranno solo procedere nel senso della riduzione mentre le altre due nel verso dell'ossidazione. La reazione che avverrà per prima al crescere della tensione applicata è quella la cui differenza di potenziale è negativa e minore in valore assoluto:



Mano a mano che la reazione procede si avrà un modesto consumo di acqua: aumenteranno conseguentemente lievemente le concentrazioni di H₃O⁺, e di tutti gli altri ioni presenti (eccetto OH⁻) con conseguente modesto abbassamento del pH della soluzione (che diventerà < 0) e quindi, variazione del potenziale degli elettrodi. Tale variazione può essere calcolata mediante la legge di Nernst:

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0.059 \cdot \text{pH},$$

$$E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) - 0.059 \cdot \text{pH}.$$

1B=5C] 120 ml di una soluzione 0.50 M di NaNO₃, acidificata con 80.0 ml di una soluzione di HCl 2.50 M, vengono sottoposti ad elettrolisi. Considerando le specie in soluzione, scrivere le semireazioni di riduzione per ciascuna di esse, individuare in quale senso tali reazioni possono avvenire (riduzione o ossidazione). Indicare la reazione che richiede l'applicazione della tensione minima agli elettrodi e calcolarne la differenza di potenziale. Spiegare inoltre come ci si aspetta possa variare la differenza di potenziale con il procedere della reazione, e se il pH varierà in modo importante.

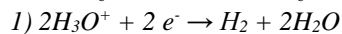
N.B. Trascurare gli eventuali effetti relative alla presenza di sovratensioni e le ipotetiche reazioni di NO₃⁻. **(15 punti)**

Svolgimento: Le specie presenti in soluzione saranno Na⁺, NO₃⁻, H₃O⁺, Cl⁻ (OH⁻ è presente in misura molto limitata, dipendente da K_w, essendo la soluzione acida). Le concentrazioni di tali specie vanno calcolate tenendo conto della diluizione. Il volume finale sarà dato dalla somma dei volumi, quindi 0.200 l. Le concentrazioni finali degli ioni saranno quindi date dal rapporto tra le moli iniziali e il volume finale:

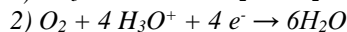
$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.080 \text{ l} \cdot 0.25 \text{ M} = 0.2 \text{ mol}; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.20 \text{ mol} / 0.20 \text{ l} = 1.00 \text{ M}, \text{ da cui si deduce } \text{pH} = 0.00.$$

$$n(\text{Na}^+) = 0.120 \text{ l} \cdot 0.50 \text{ M} = 0.06 \text{ mol}; [\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0.060 \text{ mol} / 0.200 \text{ l} = 0.300 \text{ M}.$$

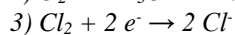
Nei casi in cui le concentrazioni non sono unitarie, è necessario applicare l'equazione di Nernst per determinare i potenziali delle semireazioni. Tali semireazioni (tutte indicate come reazioni di riduzione) sono le seguenti:



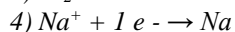
$$E^0 = +0.00 \text{ V}$$



$$E = E^0 = +1.23 \text{ V assumendo } 1.0 \text{ atm la } p_{\text{O}_2}$$

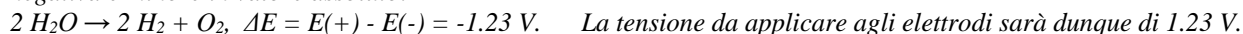


$$E = E^0 = +1.36 \text{ V assumendo } 1.0 \text{ atm la } p_{\text{Cl}_2}$$



$$E^0 = -2.71 \text{ V}; E = -2.71 + 0.059 \cdot \log[\text{Na}^+] = -2.74 \text{ V}$$

Considerando le specie presenti in soluzione, le reazioni 1 e 4 potranno solo procedere nel senso della riduzione mentre le altre due nel verso opposto. La reazione che avverrà per prima al crescere della tensione applicata è quella la cui differenza di potenziale è negativa e minore in valore assoluto:



Mano a mano che la reazione procede si avrà un modesto consumo di acqua: aumenteranno conseguentemente lievemente le concentrazioni di H₃O⁺, e di tutti gli altri ioni presenti (eccetto OH⁻) con conseguente modesto abbassamento del pH della soluzione (che diventerà < 0) e quindi, variazione del potenziale degli elettrodi. Tale variazione può essere calcolata mediante la legge di Nernst:

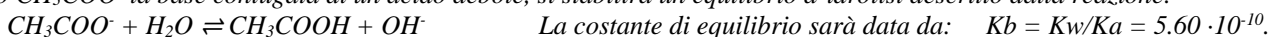
$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0.059 \cdot \text{pH},$$

$$E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) - 0.059 \cdot \text{pH}.$$

2A=6D] Si consideri una soluzione di CH_3COONa 0.500 M. Scrivere la reazione di idrolisi del sale e indicare le specie che possono dare luogo a equilibri acido/base. Indicare qualitativamente come dovrebbe essere il pH di questa soluzione. Calcolare il pH, considerando che la K_a dell'acido acetico è $1.80 \cdot 10^{-5}$. Calcolare inoltre il pH dopo l'aggiunta di 70.0 ml di acido acetico 1.00 M a 200.0 ml della soluzione, specificando la reazione di equilibrio utilizzata nella soluzione del problema. Giustificare l'uso di eventuali approssimazioni utili alla soluzione del problema. **(16 punti)**

Svolgimento: In soluzione il CH_3COONa si idrolizza secondo la seguente reazione: $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$

Essendo CH_3COO^- la base coniugata di un acido debole, si stabilirà un equilibrio d'idrolisi descritto dalla reazione:



Poiché CH_3COO^- è una base debole, ci possiamo aspettare un pH basico (ma non eccessivamente).

La concentrazione iniziale di CH_3COO^- sarà uguale a 0.500 M. Per stabilire il pH è necessario calcolare le concentrazioni delle specie all'equilibrio, utilizzando la K_b : $K_b = x^2/(0.500 - x)$ Assumendo $x \ll 0.500$ si avrà:

$$x = [\text{OH}^-] = 1.67 \cdot 10^{-5}, \text{ da cui } p\text{OH} = 4.77 \text{ e quindi } \text{pH} = 14 - 4.77 = 9.22.$$

L'aggiunta di CH_3COOH renderà il pH più acido spostando ancora più nettamente l'equilibrio di idrolisi verso sinistra. Il calcolo del pH dopo l'aggiunta deve essere fatto considerando innanzitutto le moli delle varie specie presenti che partecipano all'equilibrio:

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.500 \text{ M} \cdot 0.200 \text{ l} = 0.100 \text{ moli}; \quad n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.00 \text{ M} \cdot 0.070 \text{ l} = 0.070 \text{ moli};$$

Il volume finale dopo l'aggiunta sarà dato dalla somma dei volumi: $V = 0.27 \text{ l}$. Le concentrazioni iniziali quindi saranno:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.100 \text{ mol}/0.270 \text{ l} = 0.370 \text{ M}; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.070 \text{ mol}/0.270 \text{ l} = 0.259 \text{ M};$$

Considerando lo stesso equilibrio di cui sopra, possiamo calcolare le concentrazioni all'equilibrio:

$$K_b = (0.259 + x) \cdot x / (0.370 - x), \text{ assumendo } x \ll 0.259 \text{ M si ha: } x = K_b \cdot 0.370 / 0.259;$$

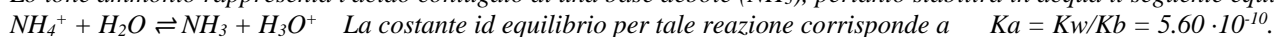
$$x = [\text{OH}^-] = 8.0 \cdot 10^{-10} \text{ M}, \text{ il che corrisponde a } p\text{OH} = 9.1, \text{ quindi } \text{pH} = 4.9.$$

2B=6C] Si consideri una soluzione di NH_4NO_3 0.200 M. Scrivere la reazione di idrolisi del sale e indicare le specie che possono dare luogo a equilibri acido/base. Indicare qualitativamente come dovrebbe essere il pH di questa soluzione. Calcolare il pH, considerando che la K_b per l'ammoniaca è $1.80 \cdot 10^{-5}$.

Calcolare inoltre il pH dopo l'aggiunta di 40.0 ml di ammoniaca 1.00 M a 100 ml della soluzione precedente, specificando la reazione di equilibrio utilizzata nella soluzione del problema. Giustificare l'uso di eventuali approssimazioni utili alla soluzione del problema. **(16 punti)**

Svolgimento. In soluzione NH_4NO_3 si idrolizza secondo la seguente reazione: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$

Lo ione ammonio rappresenta l'acido coniugato di una base debole (NH_3), pertanto stabilirà in acqua il seguente equilibrio:



Poiché NH_4^+ è un acido debole, ci possiamo aspettare un pH acido (ma non eccessivamente).

La concentrazione iniziale di NH_4^+ in soluzione è 0.200 M. Per stabilire il pH è necessario calcolare le concentrazioni delle specie all'equilibrio, utilizzando la K_a : $K_a = x^2/(0.200 - x)$;

Assumendo $x \ll 0.200$ si avrà $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.058 \cdot 10^{-5}$ effettivamente $\ll 0.200$, da cui $\text{pH} = 4.97$.

L'aggiunta di NH_3 sposterà l'equilibrio rendendo il pH molto più basico. Il calcolo del pH dopo l'aggiunta deve essere fatto considerando innanzitutto le moli delle varie specie effettivamente già presenti, che partecipano all'equilibrio d'idrolisi spostandolo ulteriormente a sinistra. $n(\text{NH}_4^+) = 0.200 \text{ M} \cdot 0.100 \text{ l} = 0.020 \text{ moli}$; $n(\text{NH}_3) = 1.00 \text{ M} \cdot 0.040 \text{ l} = 0.040 \text{ moli}$;

Il volume finale dopo l'aggiunta sarà dato dalla somma dei volumi: $V = 0.140 \text{ l}$. Le concentrazioni iniziali quindi saranno:

$$[\text{NH}_4^+] = 0.0200 \text{ mol}/0.140 \text{ l} = 0.142 \text{ M}; \quad [\text{NH}_3] = 0.040 \text{ mol}/0.140 \text{ l} = 0.286 \text{ M}.$$

Considerando lo stesso equilibrio di cui sopra, possiamo calcolare le concentrazioni all'equilibrio:

$$K_a = (0.286 + x) \cdot x / (0.142 - x), \text{ assumendo } x \ll 0.142 \text{ M si ha: } x = K_a \cdot 0.142 / 0.286;$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.78 \cdot 10^{-10} \text{ M}, \text{ da cui si calcola } \text{pH} = 9.6.$$

3A=1D] Prevedete motivando, quale delle seguenti coppie di sostanze, se miscelate, manifestano deviazioni positive, negative, o trascurabili dalla legge di Raoult: a) HNO_3 e H_2O ; b) cicloesano (C_6H_{12}) e ciclopentano (C_5H_{10}); c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanolo) e acqua. Quale miscela darà un azeotropo di massimo, quale di minimo e quale corrisponde meglio ad una soluzione ideale? Spiegate cosa s'intende per soluzione ideale ed infine le ragioni termodinamiche che permettono la formazione di una soluzione ideale. **(15 punti)**

Svolgimento: La legge di Raoult per soluzioni binarie: $P_{\text{tot}} = p_A^{\circ} \cdot x_A + p_B^{\circ} \cdot x_B$ viene seguita rigorosamente da soluzioni ideali, cioè da soluzioni con ΔH di mescolamento = 0. Se invece il mescolamento di due componenti è esotermico come nel caso a) in cui un acido forte viene sciolto in acqua, si avrà un abbassamento della tensione di vapore della soluzione rispetto a quanto previsto nel caso ideale cioè una deviazione negativa dalla legge di Raoult, con la conseguente formazione di un azeotropo di massimo. La situazione

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

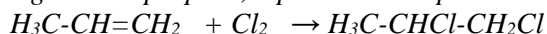
risulta per la forte solvatazione degli ioni dell'acido dissociato, ed in particolare dello ione idronio, da parte delle molecole d'acqua. Il caso b) in cui i due componenti sono molto simili tra loro si avvicinerà abbastanza bene al caso ideale, mentre acqua e etanolo, portano ad un azeotropo di minimo, in quanto la miscelazione dei due componenti è endotermica (peggiorano complessivamente i legami a H che si possono formare), e si hanno deviazioni positive dalla legge di Raoult. Infine la formazione di una soluzione ideale richiede $\Delta G_{\text{misc}} = \Delta H_{\text{misc}} - T\Delta S_{\text{misc}} = -T\Delta S_{\text{misc}} < 0$; essendo $\Delta H_{\text{misc}} = 0$ dovrà aversi necessariamente $\Delta S_{\text{misc}} > 0$.

3B=1C] Prevedete motivando, quale delle seguenti coppie di sostanze, se miscelate, manifestano deviazioni positive, negative, o trascurabili dalla legge di Raoult: a) propanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) e butanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanolo) e acqua; c) HCl e H_2O . Quale miscela darà un azeotropo di massimo, quale di minimo e quale corrisponde meglio ad una soluzione ideale? Spiegate cosa s'intende per soluzione ideale ed infine le ragioni termodinamiche che permettono la formazione una soluzione ideale. **(15 punti)**

Svolgimento: La legge di Raoult per soluzioni binarie: $P_{\text{tot}} = p_A^\circ x_A + p_B^\circ x_B$ viene seguita rigorosamente da soluzioni ideali, cioè da soluzioni con ΔH di mescolamento = 0. Se invece il mescolamento di due componenti è esotermico come nel caso c) in cui un acido forte viene sciolto in acqua, si avrà un abbassamento della tensione di vapore della soluzione rispetto a quanto previsto nel caso ideale cioè una deviazione negativa dalla legge di Raoult, con la conseguente formazione di un azeotropo di massimo. La situazione risulta per la forte solvatazione degli ioni dell'acido dissociato, ed in particolare dello ione idronio, da parte delle molecole d'acqua. Il caso a) in cui i due componenti sono molto simili tra loro si avvicinerà abbastanza bene al caso ideale, mentre acqua e etanolo, portano ad un azeotropo di minimo, (peggiorano complessivamente i legami a H che si possono formare), e si hanno deviazioni positive dalla legge di Raoult. Infine la formazione di una soluzione ideale richiede $\Delta G_{\text{misc}} = \Delta H_{\text{misc}} - T\Delta S_{\text{misc}} = -T\Delta S_{\text{misc}} < 0$; essendo $\Delta H_{\text{misc}} = 0$ dovrà aversi necessariamente $\Delta S_{\text{misc}} > 0$.

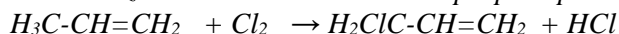
4A= 4B = 7C=7D] Facendo reagire del cloro molecolare con $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ (propene) si ottengono in molti casi delle miscele di $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$ e di $\text{H}_2\text{ClC-CH=CH}_2$. In particolare il secondo prodotto (1-cloro-2-propene), in cui un atomo di cloro sostituisce un atomo di idrogeno del gruppo metile del propene, si ottiene operando a T elevate, mentre l'1,2-dicloropropano si ottiene a più basse temperature. Spiegate le osservazioni riportate, scrivendo possibili reazioni che danno i due diversi prodotti, e considerandone i differenti meccanismi. **(12 punti)**

Svolgimento: Il primo prodotto, cioè l'1,2-dicloropropano, che si ottiene per addizione elettrofila di Cl_2 al doppio legame del propene, a più basse temperature.

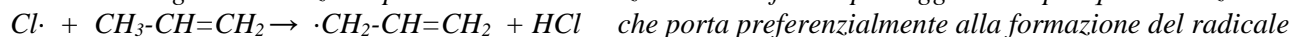


Il meccanismo prevede degli intermedi carichi, e l'energia di attivazione di questa reazione è relativamente bassa per cui procede appunto a T relativamente basse. Termodinamicamente è una reazione esotermica ma con ΔS° di reazione < 0 . E' quindi favorita a T basse, avendo anche una energia di attivazione abbastanza modesta

La sostituzione di un H del metile del propene può invece avvenire solo con un meccanismo di tipo radicalico



ed ha un'energia di attivazione più elevata dell'addizione elettrofila. Il passaggio lento per questa reazione è:



5A=3D] Sapendo che per la reazione: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, la costante di equilibrio $K_p = 0.360$ a 400 K, calcolare le pressioni parziali di tutte le specie quando in un reattore del volume di 20.0 l vengono poste 7.00 moli di H_2 e 4.00 moli di I_2 . Calcolare inoltre le medesime quantità quando il volume del reattore viene portato dal valore iniziale a 100.0 l. Si calcoli inoltre il valore del ΔG° per la reazione. Nello svolgimento del problema, si assuma che i gas abbiano un comportamento ideale. **(12 punti)**

Svolgimento: Per calcolare le pressioni parziali all'equilibrio è necessario innanzitutto calcolarne i valori iniziali. Tali valori possono essere calcolati utilizzando l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$p(\text{H}_2) = 7.00 \text{ mol} \cdot 0.0821 \cdot 400 / 20.0 \text{ l} = 11.49 \text{ atm}; \quad p(\text{I}_2) = 4.00 \text{ mol} \cdot 0.0821 \cdot 400 / 20.0 \text{ l} = 6.57 \text{ atm};$$

La costante di equilibrio per la reazione in oggetto è: $K_p = p(\text{HI})^2 / [p(\text{I}_2) \cdot p(\text{H}_2)]$;

Indicando con $2x$ il valore di $p(\text{HI})$ all'equilibrio avremo (P_{tot} è costante!): $K_p = 4x^2 / [(6.57-x) \cdot (11.49-x)] = 0.360$;

Risolvendo si ottengono due radici, $x_1 = -3.77 \text{ atm}$ e $x_2 = 1.98 \text{ atm}$.

La prima va chiaramente scartata poiché negativa. Le pressioni parziali all'equilibrio saranno quindi:

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

$$p(\text{H}_2) = 11.49 - 1.98 = 9.51 \text{ atm}; \quad p(\text{I}_2) = 6.57 - 1.98 = 4.59 \text{ atm}; \quad p(\text{HI}) = 3.96 \text{ atm}.$$

L'aumento di volume porta a una variazione delle pressioni parziali dei gas. Poiché tale variazione è effettuata a temperatura costante, si avrà per ogni gas della miscela: $P_2 = P_1 \cdot V_1/V_2$.

Tuttavia, dal rapporto esistente tra i coefficienti stechiometrici, si nota che una qualsiasi variazione di volume non altera l'equilibrio della reazione. Per questo motivo le pressioni parziali dei gas all'equilibrio saranno semplicemente date da:

$$p(\text{H}_2) = 9.51 \cdot 0.2 = 1.90 \text{ atm}; \quad p(\text{I}_2) = 4.59 \cdot 0.2 = 0.918 \text{ atm}; \quad p(\text{HI}) = 3.96 \cdot 0.2 = 0.792 \text{ atm};$$

Il ΔG° della reazione può essere calcolato mediante l'equazione:

$$\Delta G^\circ_{(400\text{K})} = -RT \ln K_p = -8.314 \cdot 400 \text{ K} \cdot \ln 0.360 = 3.40 \text{ kJ/mol}.$$

5B=3C] Sapendo che per la reazione: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, la costante di equilibrio $K_p = 0.533$ a 650 K, calcolare le pressioni parziali di tutte le specie quando in un reattore del volume di 30.0 l vengono poste 5.00 moli di H_2 e 8.00 moli di I_2 . Calcolare inoltre le medesime quantità quando il volume del reattore viene portato dal valore iniziale a 120.0 l. Si calcoli inoltre il valore del ΔG° per la reazione. Nello svolgimento del problema, si assuma che i gas abbiano un comportamento ideale. **(12 punti)**

Svolgimento: Per calcolare le pressioni parziali all'equilibrio è necessario innanzitutto calcolarne i valori iniziali. Tali valori possono essere calcolati utilizzando l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$p(\text{H}_2) = 5.00 \text{ mol} \cdot 0.0821 \cdot 650/30.0 \text{ l} = 8.894 \text{ atm}; \quad p(\text{I}_2) = 8.00 \text{ mol} \cdot 0.0821 \cdot 650/30.0 \text{ l} = 14.23 \text{ atm};$$

La costante di equilibrio per la reazione in oggetto è: $K_p = p(\text{HI})^2/[p(\text{I}_2) \cdot p(\text{H}_2)]$;

Indicando con $2x$ il valore di $p(\text{HI})$ all'equilibrio avremo (P_{tot} è costante!):

$$K_p = 4x^2/[(8.894-x) \cdot (14.23-x)] = 0.533;$$

Le soluzioni sono: $x_1 = -6.53 \text{ atm}$, $x_2 = 2.98 \text{ atm}$, di cui la prima va scartata poiché negativa.

Le pressioni parziali all'equilibrio saranno quindi:

$$p(\text{H}_2) = 8.89 - 2.98 = 5.91 \text{ atm}; \quad p(\text{I}_2) = 14.2 - 2.98 = 11.2 \text{ atm}; \quad p(\text{HI}) = 5.96 \text{ atm}.$$

L'aumento di volume porta a una variazione delle pressioni parziali dei gas. Poiché tale variazione è effettuata a temperatura costante, si avrà per ogni gas della miscela: $P_2 = P_1 \cdot V_1/V_2$.

Tuttavia, dal rapporto esistente tra i coefficienti stechiometrici, si nota che una qualsiasi variazione di volume non altera l'equilibrio della reazione. Per questo motivo le pressioni parziali dei gas all'equilibrio saranno semplicemente date da:

$$p(\text{H}_2) = 5.91 \cdot 0.25 = 1.48 \text{ atm}; \quad p(\text{I}_2) = 11.2 \cdot 0.25 = 2.80 \text{ atm}; \quad p(\text{HI}) = 5.96 \cdot 0.25 = 1.49 \text{ atm};$$

Il ΔG° della reazione può essere calcolato mediante l'equazione:

$$\Delta G^\circ_{(650\text{K})} = -RT \ln K_p = \Delta G^\circ = -8.314 \cdot 650.0 \text{ K} \cdot \ln 0.533 = 3.40 \text{ kJ/mol}.$$

6A=2D] A parità di altre condizioni, la velocità di una certa reazione dimezza rispetto a quella misurata a 25°C, diminuendo di 10°C la temperatura a cui la reazione viene fatta. Che valore avrà l'energia di attivazione della reazione considerata? Spiegare cos'è l'energia di attivazione di una reazione, utilizzando anche un opportuno grafico. Dire infine se l'energia di attivazione influenza anche la posizione dell'equilibrio della reazione. **(15 punti)**

Soluzione: A parità di altre condizioni il rapporto tra le velocità di reazione a due temperature per una data reazione è uguale al rapporto tra le k cinetiche, a loro volta determinabili dall'equazione di Arrhenius.

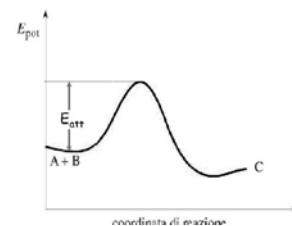
$$v(298)/v(288) = k(298)/k(288) = A \exp(-E_a/(298 \cdot R))/A \exp(-E_a/(288 \cdot R)) = \exp(-E_a/(298 \cdot R))/\exp(-E_a/(288 \cdot R))$$

Quindi $\ln k(298)/k(288) = \ln 2 = (-E_a/R)(1/298 - 1/288)$, ed essendo $R = 8.3145 \text{ J/mol}$ abbiamo:

$$8.3145 \text{ J/mol} \cdot \ln 2 = E_a (1/288 - 1/298) = E_a (0.0001165).$$

$$\text{Si ha quindi: } E_a = 5.76 \text{ J/mol}/0.0001165 = 49.5 \text{ kJ/mol}$$

L'energia di attivazione è l'energia che è necessario fornire ai reagenti in modo che possano formare il complesso attivato che corrisponde grosso modo allo stato di transizione e quindi al massimo di energia lungo la coordinata di reazione (vedi figura: E_{att} per reazione $A + B \rightarrow C$). Il valore dalla posizione dell'equilibrio di una reazione non è influenzato dall'energia di attivazione ma dalla K_{eq} e quindi dalla differenza energia libera standard ΔG° tra reagenti e prodotti.



6B=2C] A parità di altre condizioni, la velocità di una certa reazione triplica rispetto a quella misurata a 25°C, aumentando di 20°C la temperatura a cui la reazione viene fatta. Che valore avrà l'energia di attivazione della reazione considerata? Spiegare cos'è l'energia di attivazione di una reazione, utilizzando anche un opportuno grafico. Dire infine se l'energia di attivazione influenza anche la posizione dell'equilibrio della reazione. **(15 punti)**

Soluzione: A parità di altre condizioni il rapporto tra le velocità di reazione a due temperature per una data reazione è uguale al

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

rapporto tra le k cinetiche, a loro volta determinabili dall'equazione di Arrhenius.

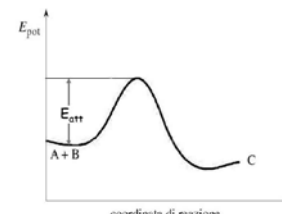
$$v(318)/v(298) = k(318)/k(298) = A \exp(-E_a/(318 \cdot R)) / A \exp(-E_a/(298 \cdot R)) = \exp(-E_a/(318 \cdot R)) / \exp(-E_a/(298 \cdot R))$$

Quindi $\ln k(318)/k(298) = \ln 3 = (-E_a/R)(1/318 - 1/298)$ ed essendo $R = 8.3145 \text{ J/mol}$ abbiamo:

$$8.3145 \text{ J/mol} \cdot \ln 3 = E_a (1/298 - 1/318) = E_a (0.000211).$$

Si ha quindi: $E_a = 9.13 \text{ J/mol} / 0.000211 = 43.3 \text{ kJ/mol}$.

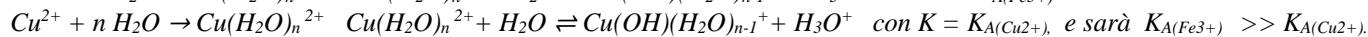
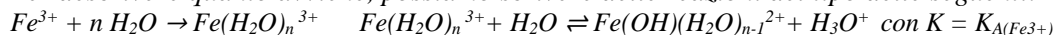
L'energia di attivazione è l'energia che è necessario fornire ai reagenti in modo che possano formare il complesso attivato che corrisponde grosso modo allo stato di transizione e quindi al massimo di energia lungo la coordinata di reazione (vedi figura: E_{att} per reazione $A + B \rightarrow C$). Il valore dalla posizione dell'equilibrio di una reazione non è influenzato dall'energia di attivazione ma dalla K_{eq} e quindi dalla differenza energia libera standard ΔG° tra reagenti e prodotti.



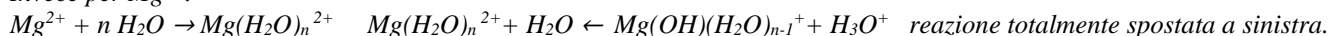
7A=4D] Considerate delle soluzioni acquose aventi la medesima concentrazione 0.10 M, rispettivamente di FeCl_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Mettetele in ordine di acidità decrescente, motivando opportunamente la vostra risposta, anche scrivendo le reazioni pertinenti. **(15 punti)**

Soluzione: I sali in questione possono in linea di principio influenzare il pH. Poiché entrambi gli anioni sono basi coniugate degli acidi forti HNO_3 e HCl , hanno entrambi basicità trascurabili e non influenzano il pH. Per quel che riguarda i cationi, Mg^{2+} può essere considerato un catione proveniente dalla base forte $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e quindi a sua volta non influenza il pH che per $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ci aspettiamo quindi sia neutro. In altre parole possiamo anche dire che l'acidità di Lewis di Mg^{2+} è trascurabile perché è del 2° gruppo e non ha orbitali vuoti a bassa energia in cui condividere (accettare) doppietti elettronici di molecole d'acqua o ioni OH^- . Per quel che riguarda gli altri due cationi e cioè Cu^{2+} e Fe^{3+} , sono entrambi cationi di metalli di transizione e hanno quindi orbitali d o s a bassa energia in cui condividere (accettare) doppietti elettronici di molecole d'acqua, ioni OH^- o altre basi di Lewis. Poiché ci possiamo aspettare che la propensione a condividere (accettare) doppietti elettronici sia maggiore per lo ione con carica positiva più elevata Fe^{3+} sia maggiore, ne consegue che ci aspettiamo che le soluzioni di FeCl_3 siano più acide di quelle di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ aventi la medesima concentrazione, a loro volta più acide di quelle di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ che hanno pH neutro.

Per descrivere quanto avviene, possiamo scrivere delle reazioni del tipo delle seguenti:



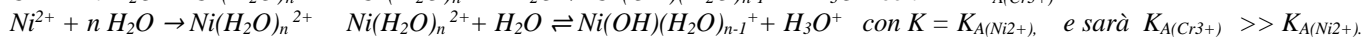
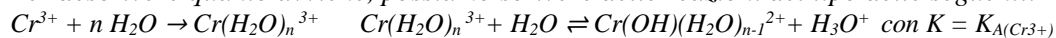
Invece per Mg^{2+} :



7B=4C] Considerate delle soluzioni acquose aventi la medesima concentrazione 0.10 M, rispettivamente di NiCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Mettetele in ordine di acidità decrescente, motivando opportunamente la vostra risposta, anche scrivendo le reazioni pertinenti. **(15 punti)**

Soluzione: I sali in questione possono in linea di principio influenzare il pH. Poiché entrambi gli anioni sono basi coniugate degli acidi forti HNO_3 e HCl , hanno entrambi basicità trascurabili e non influenzano il pH. Per quel che riguarda i cationi, Ca^{2+} può essere considerato un catione proveniente dalla base forte $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e quindi a sua volta non influenza il pH che per $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ci aspettiamo quindi sia neutro. In altre parole possiamo anche dire che l'acidità di Lewis di Ca^{2+} è trascurabile perché è del 2° gruppo e non ha orbitali vuoti a bassa energia in cui condividere (accettare) doppietti elettronici di molecole d'acqua o ioni OH^- . Per quel che riguarda gli altri due cationi e cioè Ni^{2+} e Cr^{3+} , sono entrambi cationi di metalli di transizione e hanno quindi orbitali d a bassa energia in cui condividere (accettare) doppietti elettronici di molecole d'acqua, ioni OH^- o altre basi di Lewis. Poiché ci possiamo aspettare che la propensione a condividere (accettare) doppietti elettronici sia maggiore per lo ione con carica positiva più elevata Cr^{3+} sia maggiore, ne consegue che ci aspettiamo che le soluzioni di $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ siano più acide di quelle di NiCl_2 aventi la medesima concentrazione, a loro volta più acide di quelle di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ che hanno pH neutro.

Per descrivere quanto avviene, possiamo scrivere delle reazioni del tipo delle seguenti:



Invece per Ca^{2+} :

