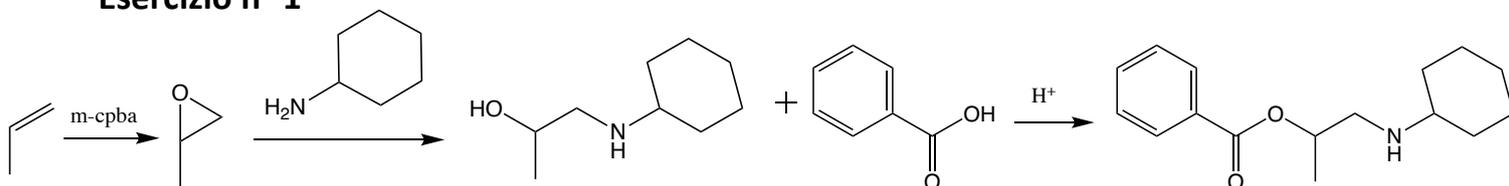


Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2015
Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta
Fracati, 30 maggio 2015

Chimica organica

Esercizio n° 1

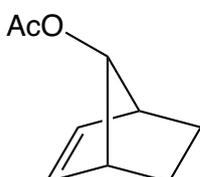
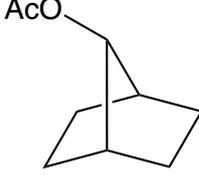


Nell'ultimo passaggio lavorando in ambiente acido siamo sicuri che si formerà esclusivamente l'estere perché l'ammina si protona e perde la nucleofilicità.

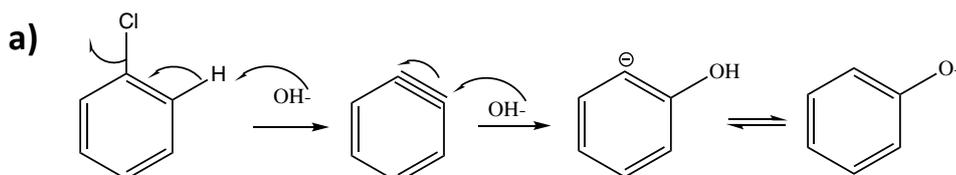
Esercizio n° 2

- A) Due unità di D glucosio legate da un legame 1,6 beta glucosidico
- B) Non si tratta di uno zucchero riducente perché non essendoci gruppi emiacetali la forma ciclica non si trova in equilibrio con la forma lineare con l'aldeide.
- C) Si formano 2 molecole di D-glucosio a seguito dell'idrolisi del legame glucosidico, una molecola di benzaldeide e una molecola di acido cianidrico dall'idrolisi della cianidrina.
- D) Si può utilizzare la spettroscopia IR perché il triplo legame nel CN da un picco caratteristico a 2260 cm^{-1}

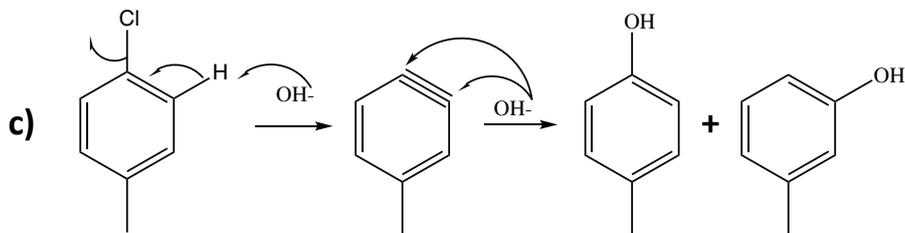
Esercizio n° 3

- a) Prodotto 1:  Prodotto 2: 
- b) La solvolisi del composto 1 avviene molto più velocemente perché interviene un effetto cinetico, chiamato assistenza anchimerica, da parte del gruppo olefinico. Esso promuove la rimozione del gruppo uscente tramite una reazione $\text{S}_{\text{N}}2$ con formazione di un intermedio ciclico a 3 termini omoaromatico.
- c) Stereoselettività: ritenzione di configurazione perché è una 'doppia $\text{S}_{\text{N}}2$ '
Regioselettività: il gruppo acetato in teoria può attaccare 3 carboni (di cui 2 identici), ma l'attacco sul carbonio in alto forma il composto più stabile.

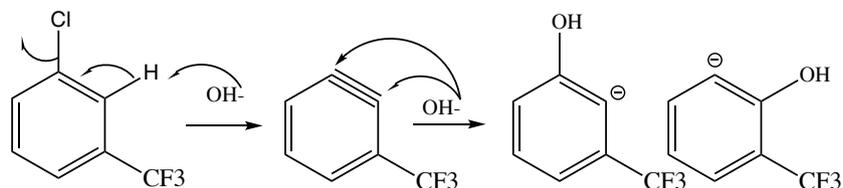
Esercizio n° 4



- b) L'intrappolamento del benzino può essere effettuato con successo utilizzando due diversi agenti intrappolanti; il furano e il tetrafenilciclopentadienone. Utilizzando il furano l'addotto ottenuto è '1,4-dihydronaphthalene-1,4-endoxide', mentre utilizzando il 1, 2, 3, 4-tetrafenilciclopentadienone l'addotto ottenuto è 1, 2, 3, 4-tetrafenilnaftalene.



d) L'attacco in meta è favorito perché porta alla formazione dell'intermedio più stabile (il meno in orto al CF₃ viene stabilizzato a causa dell'effetto induttivo)

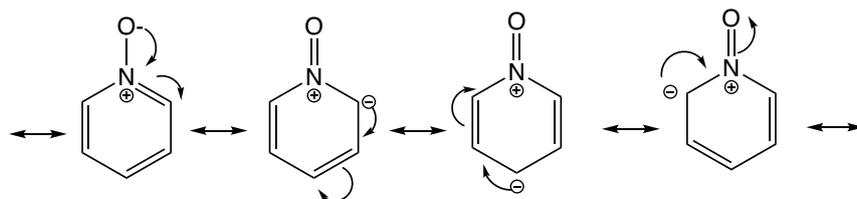


Esercizio n° 5

- Il doppietto dell'azoto fa parte del sistema aromatico e di conseguenza non risulta disponibile per attaccare gli elettrofili, altrimenti perderebbe l'aromaticità.
- L'intermedio di reazione che si forma in seguito all'attacco in posizione 2 presenta 3 strutture di risonanza, mentre se l'elettrofilo attaccasse in posizione 3 le strutture di risonanza diventerebbero 2.
- A differenza della piridina il pirrolo presenta un carattere molto più nucleofilo a causa della presenza del doppietto dell'atomo di azoto. Di conseguenza gli atomi di carbonio presenteranno una maggiore densità elettronica che, schermando i nuclei degli idrogeni, fa diminuire il loro chemical shift.

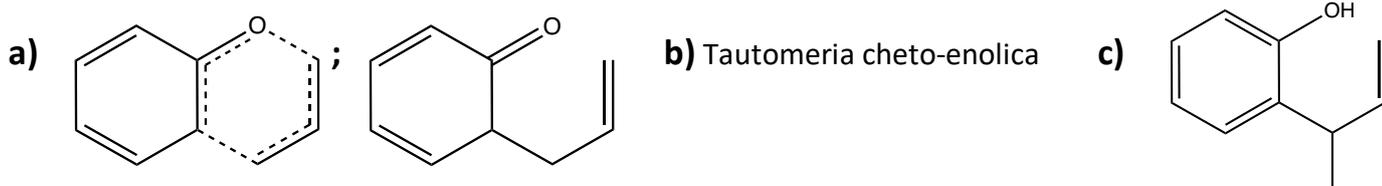
Esercizio n° 6

- La reattività e la regioselectività possono essere spiegate attraverso le strutture di risonanza dell'N-ossido della piridina:

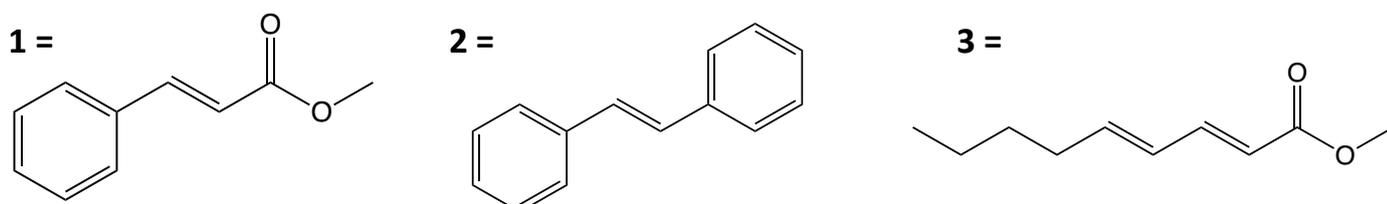


- Sempre utilizzando lo stesso ragionamento del 5c i valori dei chemical shift degli idrogeni dell'N-ossido della piridina avranno valori più bassi rispetto ai valori di chemical shift degli idrogeni della piridina.

Esercizio n° 7



Esercizio n° 8



Chimica fisica

Esercizio n° 9

Reazioni



Dati

$\Delta H_a^\circ = -394 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_b^\circ = -286 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_c^\circ = -3267 \text{ kJ/mol}$ $? = \Delta_f H^\circ_{C_6H_6}$

Svolgimento

Il ΔH di reazione di una sostanza è definito come:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{prodotti} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{reagenti} \nu \Delta_f H^\circ$$

dove $\Delta_f H^\circ$ è l'entalpia standard di formazione e ν è il coefficiente stechiometrico.

Dato che l'entalpia standard di formazione di una sostanza nella sua forma elementare (O_2 , C , H_2) è pari a 0 avremo che:

$$\Delta_f H^\circ_{CO_2} = \Delta H_a^\circ = -394 \text{ kJ/mol} ; \quad \Delta_f H^\circ_{H_2O} = \Delta H_b^\circ = -286 \text{ kJ/mol}$$

Sapendo inoltre che $\Delta H_c^\circ = -3267 \text{ kJ/mol} = (3 * \Delta_f H^\circ_{H_2O} + 6 * \Delta_f H^\circ_{CO_2}) - \Delta_f H^\circ_{C_6H_6}$ possiamo risolvere l'equazione e trovare $\Delta_f H^\circ_{C_6H_6}$:

$$\Delta_f H^\circ_{C_6H_6} = (3 * (-286 \text{ kJ/mol}) + 6 * (-394 \text{ kJ/mol})) + 3267 \text{ kJ/mol} = 45 \text{ kJ/mol}$$

Esercizio n° 10

Durante una generica transizione di fase (da una fase α a una fase β) le due fasi presenti all'interno del sistema sono in equilibrio, ovvero i loro potenziali chimici μ sono uguali:

$$\mu(\alpha: p, T) = \mu(\beta: p, T)$$

Essendo μ definito come l'energia libera di Gibbs molare parziale di un componente, per una sostanza pura coincide con il G_{molare} :

$$G_m(\alpha) = G_m(\beta) \rightarrow \Delta G_{transizione} = G_m(\beta) - G_m(\alpha) = 0$$

Essendo che $\Delta G_{transizione} = \Delta H_{transizione} - T_{transizione} \Delta S_{transizione} = 0$ esplicitando l'entropia otteniamo:

$$\Delta S_{transizione} = \Delta H_{transizione} / T_{transizione}$$

L'entropia di fusione dell'acqua a 101 kPa equivale a:

$$\Delta S_{fusione} = \Delta H_{fusione} / T_{fusione} = 6006 \text{ (J/mol)} / 273.15 \text{ K} = 21.99 \text{ J/(mol*K)}$$

Esercizio n° 11

1. L'ebollizione di un liquido ha inizio quando la pressione esterna a esso equivale alla sua pressione ($P_{est} = P_{int}$). Essendo una miscela equimolare $X_{benz} = X_{tolu} = 0.5$. Inoltre la nostra miscela è una miscela ideale, ovvero obbedisce alla legge di Raoult:

$$P_{vapore} = P_{int} = P^0_{benzene} * X_{benzene} + P^0_{toluene} * X_{toluene} = 9.9 \text{ kPa} * 0.5 + 2.9 \text{ kPa} * 0.5 = 6.4 \text{ kPa}$$

Quindi la nostra miscela comincerà a bollire quando $P_{est} = P_{int} = 6.4 \text{ kPa}$.

2. La composizione di un componente in fase gassosa Y è correlata alla pressione del componente dalla formula di Dalton delle pressioni parziali:

$$P_A = P_A^0 * X_A = P_{tot} * Y_A ; \quad Y_A = n_a / n_{tot} \text{ e } P_{tot} = \text{pressione totale del vapore}$$

All'inizio dell'ebollizione la P_{tot} del vapore è uguale a 6.4 kPa, quindi possiamo calcolare Y:

$$Y_{benzene} = (P^0_{benzene} * X_{benzene}) / P_{tot} = 9.9 \text{ kPa} * 0.5 / 6.4 \text{ kPa} = 0.773$$

$$Y_{toluene} = 1 - Y_{benzene} = 1 - 0.773 = 0.227$$

3. Quando rimangono poche gocce di liquido tutte le moli liquide sono passate in fase vapore, quindi avremo che:

$$Y_{benzene} = Y_{toluene} = 0.5$$

Esercizio n° 12

1. Possiamo calcolare la 'velocità media' per ogni intervallo di $[N_2O_5]$:

- Da $[N_2O_5] = 0.11 \text{ M}$ a $[N_2O_5] = 0.07 \text{ M}$ --> $V_1 = -\Delta[N_2O_5]/\Delta T = 0.04 \text{ M} / 200 \text{ sec} = 2 * 10^{-4} \text{ M/sec}$

- Da $[N_2O_5] = 0.07 \text{ M}$ a $[N_2O_5] = 0.05 \text{ M}$ --> $V_2 = -\Delta[N_2O_5]/\Delta T = 0.02 \text{ M} / 200 \text{ sec} = 1 * 10^{-4} \text{ M/sec}$

- Da $[N_2O_5] = 0.05 \text{ M}$ a $[N_2O_5] = 0.03 \text{ M}$ --> $V_3 = -\Delta[N_2O_5]/\Delta T = 0.02 \text{ M} / 200 \text{ sec} = 1 * 10^{-4} \text{ M/sec}$

Con i valori di velocità posso determinare i valori delle costanti cinetiche per ogni ipotesi sull'ordine di reazione:

- Ordine 0: $V = k$

$$k_1 = 2 * 10^{-4} \text{ M/sec} ; k_2 = 1 * 10^{-4} \text{ M/sec} ; k_3 = 1 * 10^{-4} \text{ M/sec}$$

- 1° ordine: $V = k * [N_2O_5]$ (utilizzando una concentrazione media tra quella finale e iniziale)

$$k_1 = 2.22 * 10^{-3} \text{ 1/sec} ; k_2 = 1.67 * 10^{-3} \text{ 1/sec} ; k_3 = 2.5 * 10^{-3} \text{ 1/sec}$$

- 2° ordine: $V = k * [N_2O_5]^2$

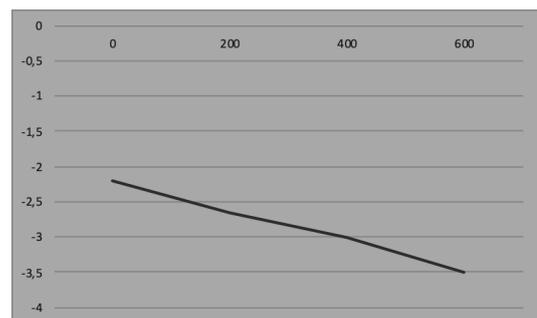
$$k_1 = 2.47 * 10^{-2} \text{ 1/(M*sec)} ; k_2 = 2.77 * 10^{-2} \text{ 1/(M*sec)} ; k_3 = 6.25 * 10^{-2} \text{ 1/(M*sec)}$$

L'ordine di reazione con i 3 valori più vicini è il 1° ordine. Inoltre il testo esplicita che l' N_2O_5 è una molecola 'piuttosto instabile' e questo confermerà l'ipotesi della cinetica di 1° ordine.

2. In una reazione del primo ordine il logaritmo della concentrazione di reagente diminuisce linearmente con il tempo e il grafico è rappresentato da una retta con pendenza $-k_{cinetica}$:

Sulle ascisse il tempo, sulle ordinate le $[N_2O_5]$:

3. $K = -\ln [N_2O_5]_{fin} / ([N_2O_5]_{in} t) = 2.16 * 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$



Esercizio n° 13

1. Abbiamo che $\omega = 5.4 * 10^{14} \text{ s}^{-1} = (k/m)^{1/2}$, quindi:

$$k = 2.916 * 10^{29} \text{ s}^{-2} * m$$

m è la massa ridotta e, dati i due atomi H e ^{35}Cl , si misura con la seguente formula:

$$m = m_H m_{Cl} / (m_H + m_{Cl})$$

Contando che $m_{protoni} \sim m_{neutroni} \gg m_{elettroni}$ possiamo calcolare le masse di ^1H e ^{35}Cl :

$$m_{1H} = 1,7 * 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_{35Cl} = 35 * 1,7 * 10^{-27} \text{ kg} = 5.95 * 10^{-26} \text{ kg}$$

- $m = m_H m_{Cl} / (m_H + m_{Cl}) = 1.65 * 10^{-27} \text{ kg} ; k = 2.916 * 10^{29} \text{ s}^{-2} * m = 481.95 \text{ kg s}^{-2}$

2. L'energia minima vibrazionale che la molecola può assumere viene definita energia vibrazionale di punto zero ed è pari a $E = \frac{1}{2} \hbar \omega$ ($v = 0$):

$$E = \frac{1}{2} \hbar \omega = 6,626 * 10^{-34} \text{ J*s} * \frac{1}{4} * 5.4 * 10^{14} \text{ s}^{-1} = 8.95 * 10^{-20} \text{ J}$$

3. L'energia vibrazionale al punto zero non può essere nulla perché se lo fosse si conoscerebbero esattamente sia la quantità di moto della molecola sia la sua posizione e si violerebbe il principio di indeterminazione di Heisenberg.

4. La differenza tra due livelli energetici è uguale a:

$$E_{(v+1)} - E_v = (v + 3/2) \hbar \omega - (v + 1/2) \hbar \omega = (v + 3/2 - v - 1/2) \hbar \omega = \hbar \omega$$

Chimica analitica

Esercizio n° 14

DATI

$$K_{a\text{HCOOH}} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_2^-] / [\text{HCO}_2\text{H}] = 1.8 * 10^{-4}$$

$$K_{a\text{HOCN}} = [\text{H}^+] [\text{OCN}^-] / [\text{HOCN}] = 2.2 * 10^{-4}$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}]_i = 0.1 \text{ M} ; [\text{HOCN}]_i = 0.1 \text{ M}$$

? = pH

SVOLGIMENTO

Si scrivono le tabelle IΔF per entrambe le ionizzazioni dei 2 acidi:

	HCO ₂ H	HCO ₂ ⁻	H ⁺
I	0.1	0	0
Δ	-x	+x	+x
F	0.1 - x	x	x + y

	HOCN	OCN ⁻	H ⁺
I	0.1	0	0
Δ	-y	+y	+y
F	0.1 - y	y	x + y

Scriviamo un sistema a due equazioni (le due k_a) e due incognite (x e y):

$$\begin{cases} 1.8 * 10^{-4} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_2^-] / [\text{HCO}_2\text{H}] = [(x+y)*(x)] / (0.1-x) \\ 2.2 * 10^{-4} = [\text{H}^+] [\text{OCN}^-] / [\text{HOCN}] = [(x+y)*(y)] / (0.1-y) \end{cases}$$

Essendo $[\text{HCO}_2\text{H}]_i = [\text{HOCN}]_i$ e $K_{a\text{HCOOH}} \sim K_{a\text{HOCN}}$ allora possiamo approssimare $x \sim y$ e risolvere:

$$\begin{cases} 1.8 * 10^{-4} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_2^-] / [\text{HCO}_2\text{H}] = [(2x)*(x)] / (0.1-x) \\ 2.2 * 10^{-4} = [\text{H}^+] [\text{OCN}^-] / [\text{HOCN}] = [(2y)*(y)] / (0.1-y) \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} x = 3.01 * 10^{-3} \text{ M} \\ y = 3.26 * 10^{-3} \text{ M} \end{cases}$$

Per verificare l'approssimazione sostituisco x e y nell'espressioni originarie:

$$- K_{a\text{HCOOH}} = 1,9 * 10^{-4} \sim 1.8 * 10^{-4} \longrightarrow \text{Approssimazione valida}$$

$$- K_{a\text{HOCN}} = 2.1 * 10^{-4} \sim 2.2 * 10^{-4} \longrightarrow \text{Approssimazione valida}$$

Quindi avremo che: $[\text{H}^+] = x + y = 3.01 * 10^{-3} \text{ M} + 3.26 * 10^{-3} \text{ M} = 6.27 * 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (6.27 * 10^{-3} \text{ M}) = 2.2$$

Esercizio n° 15

DATI

$$\beta_1 = [\text{FeCl}^{2+}] / ([\text{Fe}^{3+}] [\text{Cl}^-]) = 30$$

$$\beta_2 = [\text{FeCl}_2^+] / ([\text{FeCl}^{2+}] [\text{Cl}^-]) = 4.5$$

$$\beta_3 = [\text{FeCl}_3] / ([\text{FeCl}_2^+] [\text{Cl}^-]) = 0.10$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_i = 0.01 \text{ M} ; [\text{Cl}^-]_i = 0.01 \text{ M}$$

SVOLGIMENTO

Come ci dice il testo consideriamo inizialmente solo il primo equilibrio e scriviamo la tabella IΔF:

	Fe ³⁺	Cl ⁻	FeCl ²⁺
I	0.01	0.01	0
Δ	-x	-x	+x
F	0.01 - x	0.01 - x	x

$$x / (0.01-x)^2 = 30$$

Risolviendo l'equazione si ottiene che:

$$x_1 = 0.0514 \text{ M, non accettabile } ([\text{Fe}^{3+}]_{\text{fin}} < 0)$$

$$x_2 = 1.95 \cdot 10^{-3} \text{ M, accettabile. Quindi:}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Cl}^-] = 8.05 \cdot 10^{-3} ; [\text{FeCl}^{2+}] = 1.95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Ora consideriamo il secondo equilibrio:

	FeCl ²⁺	Cl ⁻	FeCl ₂ ⁺
I	1.95 * 10 ⁻³	8.05 * 10 ⁻³	0
Δ	-x	-x	+x
F	1.95 * 10 ⁻³ - x	8.05 * 10 ⁻³ - x	x

$$x / (8.05 \cdot 10^{-3} - x)(1.95 \cdot 10^{-3} - x) = 4.5$$

Risolviendo l'equazione si ottiene che:

$$x_1 = 0.2321 \text{ M, non accettabile } ([\text{FeCl}^{2+}]_{\text{fin}} < 0)$$

$$x_2 = 6.76 \cdot 10^{-5} \text{ M, accettabile. Quindi:}$$

$$[\text{FeCl}^{2+}] = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ M; } [\text{Cl}^-] = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{FeCl}_2^+] = 6.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Infine consideriamo l'ultimo equilibrio:

	FeCl ₂ ⁺	Cl ⁻	FeCl ₃
I	6.76 * 10 ⁻⁵	8 * 10 ⁻³	0
Δ	-x	-x	+x
F	6.76 * 10 ⁻⁵ - x	8 * 10 ⁻³ - x	x

$$x / (6.76 \cdot 10^{-5} - x)(8 \cdot 10^{-3} - x) = 0.1$$

Risolviendo l'equazione si ottiene che:

$$x_1 = 10.01 \text{ M, non accettabile } ([\text{FeCl}_2^+]_{\text{fin}} < 0)$$

$$x_2 = 5.4 \cdot 10^{-8} \text{ M, accettabile. Quindi:}$$

$$[\text{FeCl}_2^+] = 6.75 \cdot 10^{-5} \text{ M } [\text{Cl}^-] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{FeCl}_3] = 5.4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Nel complesso all'equilibrio avremo:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 8.05 \cdot 10^{-3} \text{ M; } [\text{FeCl}^{2+}] = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ M; } [\text{FeCl}_2^+] = 6.75 \cdot 10^{-5} \text{ M; } [\text{FeCl}_3] = 5.4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Esercizio n° 16

DATI

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} \quad - \quad [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 5.0 \cdot 10^{-13}$$

$$? = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}, [\text{Br}^-]_{\text{eq}} \text{ e } [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$$

SVOLGIMENTO

1. Impostiamo un sistema a 3 equazioni con 3 incognite:

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} & \text{Prodotto di solubilità AgCl} \\ [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 5.0 \cdot 10^{-13} & \text{Prodotto di solubilità AgBr} \\ [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-] & \text{Bilancio di cariche} \end{cases}$$

Esprimo l'equazione sul bilancio di cariche solo in funzione di Ag⁺:

$$\begin{cases} [\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} / [\text{Ag}^+] \\ [\text{Br}^-] = 5.0 \cdot 10^{-13} / [\text{Ag}^+] \\ [\text{Ag}^+] = 1.8 \cdot 10^{-10} / [\text{Ag}^+] + 5.0 \cdot 10^{-13} / [\text{Ag}^+] \end{cases}$$

Risolvo l'ultima equazione in [Ag⁺] e sostituisco il valore nelle equazioni sopra ottenendo:

$$[\text{Ag}^+] = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ M; } [\text{Cl}^-] = 1.34 \cdot 10^{-5} \text{ M; } [\text{Br}^-] = 3.72 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Esercizio n° 17

DATI

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 8 * 10^{-36} ; \quad [\text{H}^+] [\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] = 1 * 10^{-7}$$
$$[\text{H}^+] [\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-] = 1.2 * 10^{-13} ; \quad [\text{H}^+] [\text{CuOH}^+] / [\text{Cu}^{2+}] = 2 * 10^{-8}$$

? = solubilità in acqua pura

SVOLGIMENTO

La semplificazione che possiamo introdurre per la risoluzione dell'esercizio è la seguente: dato che il sale è pochissimo solubile ($k = 8 * 10^{-36}$) e non siamo neanche in presenza di una base che si ionizzi completamente allora possiamo considerare che la $[\text{OH}^-]$ che deriva dall'idrolisi di S^{2-} è trascurabile rispetto alla $[\text{OH}^-]$ che deriva dall'idrolisi dell' H_2O . Quindi avremo che:

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M (approssimazione da verificare alla fine dell'esercizio)}$$

A questo punto possiamo creare il nostro sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 8 * 10^{-36} \\ [\text{H}^+] [\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] = 1 * 10^{-7} \\ [\text{H}^+] [\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-] = 1.2 * 10^{-13} \\ [\text{H}^+] [\text{CuOH}^+] / [\text{Cu}^{2+}] = 2 * 10^{-8} \\ [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}^{2+}] = [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] + [\text{S}^{2-}] \text{ (da } [\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{S}^{2-}]_{\text{tot}}) \end{array} \right. \quad \text{5 equazioni, 5 incognite}$$

Sostituiamo i valori di $[\text{H}^+]$ e nell'ultima equazione esprimiamo tutto in funzione di $[\text{Cu}^{2+}]$ e $[\text{S}^{2-}]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 8 * 10^{-36} \\ [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] 8.33 * 10^5 \\ [\text{HS}^-] = [\text{S}^{2-}] * 8.33 * 10^5 \\ [\text{CuOH}^+] = [\text{Cu}^{2+}] / 5 \\ [\text{Cu}^{2+}] / 5 + [\text{Cu}^{2+}] = 1.667 * 10^6 [\text{S}^{2-}] + [\text{S}^{2-}] \end{array} \right.$$

Troviamo $[\text{Cu}^{2+}]$ e $[\text{S}^{2-}]$ attraverso la prima e l'ultima equazione e li inseriamo nelle altre equazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Cu}^{2+}] = 3.33 * 10^{-15} \text{ M} \\ [\text{S}^{2-}] = 2.4 * 10^{-21} \text{ M} \\ [\text{H}_2\text{S}] = 2 * 10^{-15} \text{ M} \\ [\text{HS}^-] = 2 * 10^{-15} \text{ M} \\ [\text{CuOH}^+] = 6.66 * 10^{-16} \text{ M} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Come si può vedere dai valori l'approssimazione } [\text{H}^+] = 10^{-7} \\ \text{M è più che valida perché le concentrazioni di } [\text{Cu}^{2+}] \text{ e } [\text{S}^{2-}] \\ \text{sono molto piccole (circa } 10^{-15} \text{ e } 10^{-21} \text{ M).} \end{array}$$

Infine calcoliamo la solubilità: $s_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{S}^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] + [\text{S}^{2-}] = 4 * 10^{-15} \text{ M}$

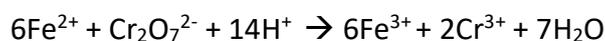
Esercizio n° 18

DATI

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ M} ; \quad [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.2 \text{ M}$$
$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}} = 0.77 \text{ V} \quad (\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+})$$
$$E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1.33 \text{ V} \quad (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O})$$

SVOLGIMENTO

Scriviamo innanzitutto la reazione complessiva bilanciata della titolazione:



Troviamo i potenziali delle due semireazioni tenendo conto di quanti elettroni scambiano nella reazione complessiva:

$$E = (E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}) \quad 6 * E = (6 * E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - 6 \frac{0.0591}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}})$$

Sommiamo i due potenziali:

$$7 * E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}} + 6E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

Al punto equivalente ho aggiunto un numero uguale di equivalenti di Fe^{2+} e di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, quindi ho:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6 * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]; [\text{Fe}^{3+}] = 3 * [\text{Cr}^{3+}]$$

Sostituiamo nell'equazione della somma dei potenziali e otteniamo che:

$$7 * E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}} + 6E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{2 [\text{Cr}^{3+}]}{[\text{H}^+]^{14}}$$

La $[\text{H}^+]$ la calcoliamo considerando H_2SO_4 un acido forte con entrambe le ionizzazioni complete;

$$[\text{H}^+] = 2 * [\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$$

Per calcolare la $[\text{Cr}^{3+}]$ sappiamo che al punto di equivalenza io ho:

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 6 * n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

Sostituendo $n = C * V$ ottengo che a ogni litro di soluzione di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ corrisponde 1.4 L di soluzione di Fe^{2+} .

Visto che al p.e. il n_{iniziali} di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ è la metà di quello di Cr^{3+} (reazione completa) avrò che:

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2 * n_{\text{iniziali}} / V = 0.02 \text{ mol} * 2 / 3.4 \text{ L} = 0.0118 \text{ M}$$

A questo punto possiamo trovare il potenziale al punto equivalente:

$$E = (E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}} + 6E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{2 [\text{Cr}^{3+}]}{[\text{H}^+]^{14}}) / 7 = 9.1 \text{ V} / 7 = 1.3 \text{ V}$$