

CHIMICA GENERALE E INORGANICA E CHIMICA ANALITICA

CLASSE C

Considerando la titolazione di 100,0 mL di una soluzione 0,100 mol/L di ioni cloruro con AgNO_3 0,100 mol/L (metodo di Mohr):

a) completare la seguente tabella calcolando il valore di $-\log[\text{Cl}^-]$ (pCl) al variare del titolante aggiunto (K_{ps} $\text{AgCl} = 1,1 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$) (punti 3)

V AgNO_3 (mL)	pCl
0,0	
20,0	
99,0	
99,5	
100,0	
100,5	
110,0	

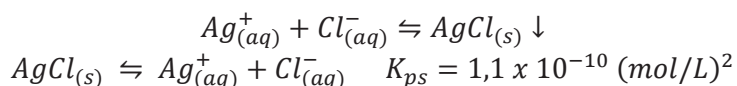
b) disegnare la curva di titolazione (punti 3)

c) indicare quale indicatore viene utilizzato nel metodo di Mohr (punti 1)

d) indicare il pH ottimale di applicazione del metodo di Mohr e spiegarne le motivazioni (punti 3)

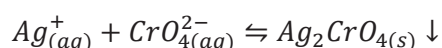
Risultati

Le titolazioni per precipitazione si basano sulla formazione di un composto poco solubile ottenuto dalla reazione tra il titolante e l'analita presente in soluzione. Nell'analisi volumetrica, le titolazioni che utilizzano, come reattivo precipitante, una soluzione standard di nitrato d'argento (AgNO_3) per la determinazione dello ione cloruro e degli alogenuri prendono il nome di dosaggi argentometrici (argentometria). Un esempio classico dell'argentometria è la determinazione dello ione cloruro mediante titolazione con AgNO_3 secondo la reazione che porta alla formazione di un composto poco solubile (bianco) di AgCl .



I metodi argentometrici che si basano sulla reazione sopra descritta sono: il metodo di Mohr, il metodo di Fajans e il metodo di Volhard. I primi due si effettuano per titolazione diretta in ambiente neutro o leggermente alcalino, l'ultimo in ambiente acido. I primi due differiscono tra loro per il tipo di indicatore utilizzato, il metodo di Volhard, invece, prevede una retro-titolazione dell'eccesso di titolante con una soluzione standard di KSCN e utilizza come indicatore un sale di Fe(III) (allume ferrico o nitrato ferrico in ambiente fortemente acido per evitare la precipitazione di Fe(OH)_3).

Il metodo di Mohr è utilizzato, come metodo normato, per la determinazione degli ioni cloruro nelle acque destinate al consumo umano mediante titolazione diretta con una soluzione standard di AgNO_3 . L'indicatore utilizzato nel metodo di Mohr è una soluzione di K_2CrO_4 , che mette in evidenza il punto d'arresto della titolazione per formazione di un precipitato poco solubile di Ag_2CrO_4 di colore rosso mattone secondo la reazione:



Considerando la titolazione di 100,0 mL di una soluzione 0,100 mol/L di cloruri con AgNO_3 0,100 mol/L (metodo di Mohr) per la costruzione della curva di titolazione è necessario calcolare il valore di $-\log[\text{Cl}^-]$ (pCl) (oppure il pAg) al variare del volume del titolante aggiunto ($K_{ps} \text{ AgCl} = 1,0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$) come di seguito:

- Al punto iniziale prima dell'aggiunta del titolante:
 $\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$
- Prima del punto equivalente la concentrazione di cloruro in soluzione si calcola con la seguente formula:

$$[\text{Cl}^-](\text{mol/L}) = \frac{\text{mol}(\text{Cl}^-) - \text{mol}(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{totale}}(\text{L})}$$

- Al PE avremo:

$$[\text{Cl}^-](\text{mol/L}) = \sqrt{K_{ps}}$$

- Dopo il punto equivalente la concentrazione $[\text{Cl}^-]$ si calcola considerando che:

$$[\text{Ag}^+](\text{mol/L}) = \frac{\text{mol}(\text{Ag}^+) - \text{mol}(\text{Cl}^-)}{V_{\text{totale}}(\text{L})}$$

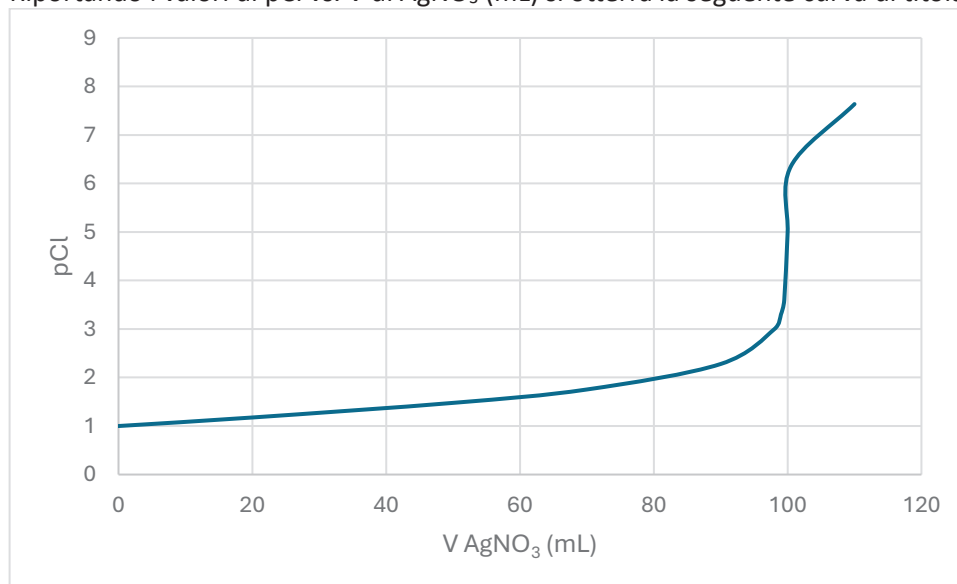
$$[\text{Cl}^-](\text{mol/L}) = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+](\text{mol/L})}$$

a)

V AgNO_3 (mL)	pCl
0,0	1
20,0	1,18
99,0	3,26
99,5	3,60
100,0	5
100,5	6,4
110,0	7,67

b)

Riportando i valori di pCl vs. V di AgNO_3 (mL) si otterrà la seguente curva di titolazione:



c)

Per il metodo di Mohr viene utilizzata come indicatore una soluzione di K_2CrO_4 al 5% *m/m* (MM = 194,19 g/mol). Il metodo prevede di aggiungere 1 mL di indicatore ogni 50 mL di soluzione da titolare. L'indicatore inizia a precipitare al primo eccesso di Ag^+ dopo il punto equivalente, formando un sale poco solubile Ag_2CrO_4 ($K_{ps} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 2,0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$) di colore rosso mattone.

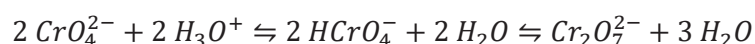
Al punto equivalente, la concentrazione di ioni argento è dovuta soltanto alla solubilità di AgCl, quindi la concentrazione dello ione $[Ag^+] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. Calcolando la concentrazione dello ione Ag^+ necessaria per far precipitare Ag_2CrO_4 , tenendo conto della concentrazione di cromato ipotizzata ($[CrO_4^{2-}] = 0,00514 \text{ mol/L}$), dal prodotto di solubilità di Ag_2CrO_4 , si ottiene:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{ps}(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2,0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3}{0,00514 (\text{mol/L})}} = 1,97 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Questa concentrazione è leggermente più elevata della concentrazione dello ione Ag^+ al PE. Tuttavia, calcolando l'errore commesso, utilizzando i dati a disposizione si ottiene un errore pari a circa 0.01 %.

d)

La titolazione deve essere effettuata a temperatura ambiente per evitare un aumento di solubilità dei precipitati di AgCl e Ag_2CrO_4 . Il controllo del pH è importante perché influenza la titolazione. Il pH ottimale per l'applicazione del metodo di Mohr è compreso tra 7 e 10 (generalmente si preferisce eseguire il metodo a pH = 8). Il limite inferiore di pH è determinato dal fatto che in ambiente acido (pH < 7) l'anione dell'indicatore, che nel metodo di Mohr è il Ag_2CrO_4 , dà luogo ad un equilibrio acido-base che porta alla dimerizzazione e formazione di dicromato secondo il seguente equilibrio:



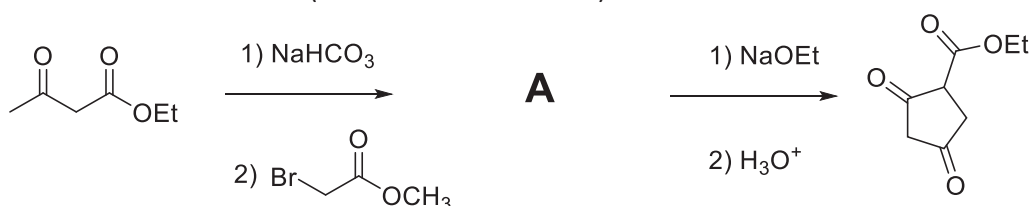
Il dicromato, pur formando una sale poco solubile con gli ioni Ag^+ ($K_{ps} Ag_2Cr_2O_7 = 2,0 \times 10^{-7} (\text{mol/L})^3$), non può essere utilizzato come indicatore in quanto occorrerebbe un forte eccesso di ioni Ag^+ rispetto alla sua concentrazione al PE per ottenere la sua precipitazione, comportando così un errore di titolazione notevole (circa il 12,5 %). Inoltre, se la soluzione avesse un pH molto acido potrebbe accadere che non si raggiunga la precipitazione del $Ag_2Cr_2O_7$.

Il limite superiore del metodo è determinato dal fatto che a pH maggiore di 10 inizia a precipitare AgOH ($K_{ps} AgOH = 2,0 \times 10^{-8} (\text{mol/L})$), che competerebbe con la precipitazione di AgCl.

CHIMICA ORGANICA E BIOMOLECOLE

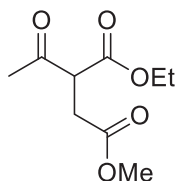
CLASSE C

Gli anioni enolato possono reagire con gli alogenoalcani per formare un legame C-C. Sulla base di questa informazione, considera la seguente serie di reazioni, tenendo conto del fatto che la seconda reazione è una condensazione di Claisen (condensazione di esteri) intramolecolare:

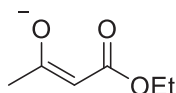


- Individua la struttura del composto A, potrebbe esserti utile rispondere prima alle domande successive. Nota che la struttura del composto di partenza è facilmente riconoscibile nel prodotto. (1 punto)
- Ipotizziamo il meccanismo della prima reazione: quale enolato si è formato trattando il composto di partenza con NaHCO_3 ? L'enolato indicato era l'unico possibile di questa reazione? Quali altri intermedi si potevano formare? Discutere la stabilità dei possibili enolati. (1.5 punti)
- Il bicarbonato di sodio non è una base forte ($\text{pK}_b \sim 7.6$) come mai la reazione riesce ad avvenire lo stesso? (1.5 punti)
- Disegna il meccanismo della reazione che avviene tra l'enolato individuato ed il bromoacetato di metile. (1.5 punti)
- Ipotizziamo il meccanismo della seconda reazione, quali enolati si possono formare trattando A con etossido di sodio? Quale tra essi è quello che si forma preferenzialmente? (1.5 punti)
- Quale prodotto finale formerebbe l'enolato preferenziale se reagisse in una condensazione di Claisen intramolecolare? (1 punto)
- Quale enolato ha invece generato il prodotto finale in una reazione di Claisen intramolecolare? (1 punto)
- Per quale motivo l'enolato meno stabile ha reagito al posto dell'enolato preferenziale? Cosa differenzia maggiormente i due possibili prodotti? (1 punto)

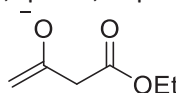
- a) La struttura del composto A è la seguente



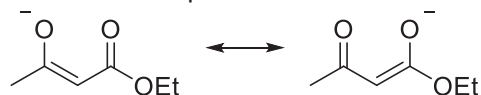
- b) L'intermedio formatosi trattando il composto di partenza con bicarbonato è l'enolato:



Qui rappresentato in una delle sue formule di risonanza. Il composto di partenza possiede due gruppi di CH enolizzabili; quindi, in principio si poteva formare anche il seguente enolato:

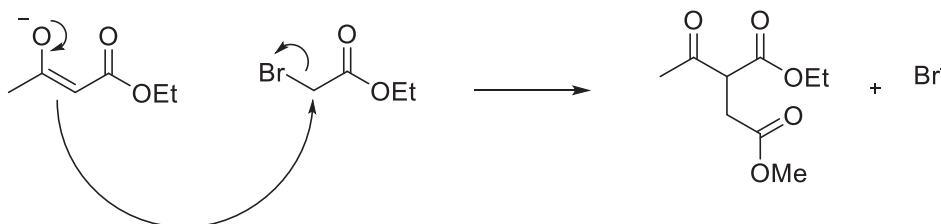


Il primo enolato però è molto più stabile del secondo, e quindi si forma preferenzialmente, perché la carica può essere delocalizzata per risonanza su entrambi gli atomi di ossigeno carbonilico:

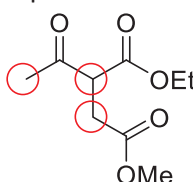


- c) Il metilene centrale del composto di partenza è notevolmente acido, a causa della stabilizzazione per risonanze dell'enolato ($pK_a \sim 11$), inoltre quando il bicarbonato agisce da base si trasforma in acido carbonico (H_2CO_3) che è instabile e dissocia in CO_2 e H_2O , la CO_2 lascia l'ambiente di reazione spostando l'equilibrio verso i prodotti.

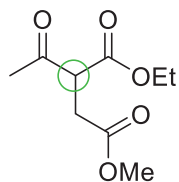
- d) L'enolato agisce da nucleofilo sostituendo l'atomo di bromo. La reazione è una sostituzione nucleofila. Dal momento che l'alogenuro è primario, segue probabilmente un meccanismo SN_2 .



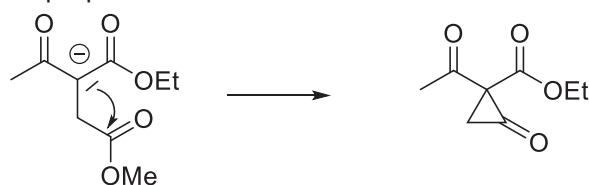
- e) Il prodotto A possiede 3 siti enolizzabili, si possono formare quindi 3 enolati:



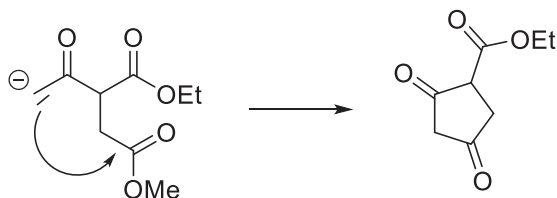
Come nel caso precedente, il sito più acido è quello collocato tra i due carbonili.



f) L'enolato più stabile potrebbe reagire in una reazione intramolecolare solo con l'estere metilico, formando un derivato del ciclopropanone:



g) Il prodotto finale è stato generato dall'enolato ottenuto per deprotonazione del metile:

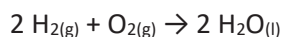


h) Questa reazione è favorita rispetto alla precedente perché forma un anello a 5 atomi, molto più stabile del ciclopropanone.

CHIMICA FISICA ED ELETTROCHIMICA

CLASSE C

Una cella a combustibile è un dispositivo elettrochimico, costituito da due elettrodi (anodo e catodo) e l'elettrolita in cui gli elettrodi sono immersi, in grado di convertire direttamente l'energia chimica contenuta nel combustibile in energia elettrica tramite un processo a temperatura costante. Tipicamente, l'idrogeno è usato come combustibile e l'ossigeno come ossidante, secondo la reazione netta:



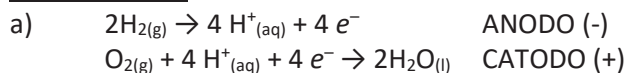
1) scrivere le due semireazioni elettrodiche (bilanciate in relazione alla reazione netta indicata), specificando a quale elettrodo si riferiscono e qual è la sua polarità, nel caso in cui la cella adotti un elettrolita acquoso acido (conduttore di ioni H^+) e operi a temperatura ambiente. (3 punti)

2) Calcolare il potenziale standard per la semireazione del catodo, sapendo che il potenziale di riduzione standard per la semireazione dell'anodo è $-0,83 \text{ V}$ e che la variazione di energia libera di formazione standard dell'acqua è -237 kJ/mol . (3 punti)

3) Sapendo che la massima efficienza (η) per una cella a combustibile è data dal rapporto tra il massimo lavoro ottenibile e il calore dissipato dalla reazione, calcolare η utilizzando i dati di entropia standard riportati nella tabella seguente e relativi a 25°C e 1 bar . (4 punti)

Sostanza	$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
$\text{H}_{2(g)}$	130,7
$\text{O}_{2(g)}$	205,2
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	70,0

SVOLGIMENTO:



b) Sappiamo che:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

con n = numero di elettroni scambiati durante la reazione ed F = costante di Faraday = quantità di carica trasportata da una mole di elettroni (96485 Coulomb).

Quindi: $2(-2,37 \cdot 10^5) = -4 \cdot 96485 \cdot \Delta E^\circ$, da cui

$$\Delta E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

Sapendo che: $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$, si ricava:

$$E^\circ_{\text{catodo}} = 1,23 + (-0,83) = 0,40 \text{ V}$$

c) Sappiamo che $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$.

Ricordando che la variazione di energia libera di formazione standard dell'acqua è -237 kJ/mol , calcoliamo $\Delta G^\circ = 2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot (-237 \text{ kJ/mol}) = -474 \text{ kJ}$ = massimo lavoro ottenibile

Dai dati tabulati:

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - [2S^\circ(\text{H}_2, g) + S^\circ(\text{O}_2, g)] = 2 \cdot 70,0 - (2 \cdot 130,7 + 205,2) = -326,6 \text{ J K}^{-1}$$

Quindi:

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \cdot \Delta S^\circ = -474 \text{ kJ} + [298,15 \text{ K} \cdot (-326,6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1})] = -571,4 \text{ kJ} = \text{calore dissipato}$$

$$\eta = \text{massimo lavoro ottenibile} / \text{calore dissipato} = -474 \text{ kJ} / -571,4 \text{ kJ} = 0,83$$

Ovvero, l'efficienza massima della cella a combustibile nelle condizioni operative indicate è pari all'83%.