Soluzione preliminare del problema 12

(Proponiamo 2 soluzioni la prima di Luca Zucchini, la seconda di Riccardo Laterza)

Problema 12) Elettrochimica del cloro (1^ soluzione)

a) Utilizzeremo le seguenti reazioni:
1) $ClO_4^- + H_2O + 2e^- \Rightarrow ClO_3^- + 2\ OH^-$ $E°_1 = 0.37$ V
2) $ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow ClO_3^- + H_2O$ $E°_2 = 1.20$ V
Uguagliamo adesso i due potenziali che si ottengono sfruttando l'equazione di Nerst:
$E_1 = E_2$
$E°_1 + 0.059/2 \log [ClO_4^-] / [ClO_3^-] [OH^-]^2 = E°_2 + 0.059/2 \log [ClO_4^-] [H^+]^2 / [ClO_3^-]$
Otteniamo che
$E°_1 - E°_2 = 0.059/2 \log [H^+]^2 [OH^-]^2 = 0.059/2 \log K_w^2 = -0.83$ da cui $K_w = 8.55\ 10^{-15}$

b) In soluzione acida la reazione è la seguente :
$Cl_2 + H_2O \Rightarrow Cl^- + HOCl + H^+$ $E°_3 = ?$
Per calcolare $E°_3$ sfruttiamo ovviamente le equazioni in cui compaiono HOCl, Cl_2, Cl^- ossia le ultime due nella tabella dell'ambiente acido.
$E°_3 = 1.36 – 1.63 = -0.27$ V $\Delta G° = - n F E°$ (con n =1) = 26055 J/mole
$\Delta G° = - RT \ln K_{eq}$ da cui $K_{eq} = 2.7\ 10^{-5}$.

In soluzione basica la reazione è la seguente:
$Cl_2 + 2\ OH^- \Rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$ $E°_4 = 1.36 - 0.42 = 0.94$ V
Analogamente troviamo che la Keq vale $8\ 10^{15}$.

c) Sfruttiamo le seguenti reazioni:
5) $ClO^- + H_2O + e^- \Rightarrow 0.5\ Cl_2 + 2\ OH^-$ $E°_5 = 0.42$ V
6) $HOCl + H^+ + e^- \Rightarrow 0.5\ Cl_2 + H_2O$ $E°_6 = 1.63$ V
In una soluzione questi due potenziali sono uguali (perché alla fine vedono al loro interno le stesse specie o comunque specie che sono in equilibrio fra loro).
$E°_5 + 0.059 \log [ClO^-] / [Cl_2]^{0.5} [OH^-]^2 = E°_6 + 0.059 \log [HOCl] [H^+] / [Cl_2]^{0.5}$
con alcuni semplici passaggi matematici, e ricordando che $K_w = [H^+] [OH^-]$
$E°_6 – E°_5 = 0.059 \log K_a / K_w^2$ da cui $K_a = 3.2\ 10^{-8}$

d) $[H^+] = 10^{-7.5}$ $[HOCl] + [ClO^-] = 0.0002$ M, inoltre avremo che
$3.2\ 10^{-8} / 10^{-7.5} = [ClO^-] / [HOCl] = 1.02$
Quindi $[ClO^-] = 1.01\ 10^{-4}$ $[HOCl] = 9.9\ 10^{-5}$.
Possiamo utilizzare ugualmente la reazione 5 o la reazione 6 (indipendentemente dal fatto che il pH sia 7.5), a dimostrazione del fatto che queste due reazioni sono molto simili.
Sfruttiamo per esempio la 6 e applichiamo l'equazione di Nerst:
$E = E°_6 + 0.059 \log (9.9\ 10^{-5}) (10^{-7.5}) = 0.95$ V

Soluzione proposta da
Luca Zucchini
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

Problema 12) Elettrochimica del cloro (2^ soluzione)

a) $Ox + n\,e^- \rightarrow Red$ semireazione scritta nel verso della riduzione

$$E_{[Ox]/[Red]} = E^\circ_{[Ox]/[Red]} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\frac{[Red]}{[Ox]}$$ se T = 298 K e trasformando il logaritmo da naturale e decimale

$$E_{[Ox]/[Red]} = E^\circ_{[Ox]/[Red]} - \frac{0.0591}{n} \cdot \log\frac{[Red]}{[Ox]}$$

b) Usando la legge di Hess, in quanto E è legato al ΔG

i) $ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + OH^-$ $E_b = 0.37$ V

$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H^+ + 2e^-$ $- E_a = - 1.20$ V

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ $(E_b - E_a) = - 0.83$ V

$$E = (E^\circ_b - E^\circ_a) - \frac{0.0591}{2} \cdot \log\frac{[ClO_3^-][OH^-]^2}{[ClO_4^-]} \cdot \frac{[ClO_4^-][H^+]^2}{[ClO_3^-]} = (E^\circ_b - E^\circ_a) - \frac{0.0591}{2} \cdot \log[OH^-]^2[H^+]^2$$

All'equilibrio E = 0 (poiché ΔG = 0)

$$E = (E^\circ_b - E^\circ_a) - \frac{0.0591}{2} \cdot \log K_w^2 \;\Rightarrow\; K_w = 10^{\frac{(E^\circ_b - E^\circ_a)}{0.0591}} = 10^{\frac{-0.83\ V}{0.0591\ V}} = 9.0 \cdot 10^{-15}$$

ii) in ambiente acido

$\frac{1}{2}\,Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$ $E_1 = 1.36$ V

$\frac{1}{2}\,Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + e^-$ $- E_2 = - 1.63$ V

$Cl_2 + H_2O \rightarrow Cl^- + HOCl + H^+$ $(E_1 - E_2) = - 0.27$ V

Con un ragionamento analogo al precedente

$$K_{eq} = 10^{\frac{(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.0591}} = 10^{\frac{-0.27\ V}{0.0591\ V}} = 2.7 \cdot 10^{-5}$$

in ambiente basico

$\frac{1}{2}\,Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$ $E_1 = 1.36$ V

$\frac{1}{2}\,Cl_2 + 2\,OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O + e^-$ $- E_2 = - 0.42$ V

$Cl_2 + 2\,OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$ $(E_1 - E_2) = 0.94$ V

Con un ragionamento analogo al precedente

$$K_{eq} = 10^{\frac{(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.0591}} = 10^{\frac{0.94\ V}{0.0591\ V}} = 8.0 \cdot 10^{15}$$

iii) $HOCl + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\,Cl_2 + H_2O$ $E_1 = 1.63$ V

$\frac{1}{2}\,Cl_2 + 2\,OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O + e^-$ $- E_2 = - 0.42$ V

$HOCl + OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O$ $(E_1 - E_2) = 1.21$ V

$$E = (E^\circ_1 - E^\circ_2) + 0.0591 \cdot \log\frac{[Cl_2]^{\frac{1}{2}}}{[HOCl][H^+]} \cdot \frac{[ClO^-]}{[Cl_2]^{1/2}[OH^-]^2}$$

$$E = (E^\circ_1 - E^\circ_2) + 0.0591 \cdot \log\frac{[ClO^-]}{[HOCl][H^+][OH^-]^2} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = (E^\circ_1 - E^\circ_2) + 0.0591 \cdot \log \cdot \frac{K_a}{K_w^2}$$

All'equilibrio E = 0 (poiché ΔG = 0)

$$K_a = 10^{\frac{(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.0591}} \cdot K_w^2 = 10^{\frac{1.21\ V}{0.0591\ V}} \cdot (1.0 \cdot 10^{-14})^2 = 3.0 \cdot 10^{-8}$$

iv) $HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO^-$

$2.0 \cdot 10^{-4} = [HOCl] + [ClO^-]$

$$K_a = \frac{[ClO^-][H_3O^+]}{[HOCl]} \Rightarrow [HOCl] = \frac{[H_3O^+]}{K_a} \cdot [ClO^-] = \frac{10^{-7.5}}{10^{-8}} \cdot [ClO^-] = 3.16 \cdot [ClO^-]$$

$$2.0 \cdot 10^{-4} = [HOCl] + [ClO^-] = 3.16 \cdot [ClO^-] + [ClO^-] = 4.16 \cdot [ClO^-]$$

$[ClO^-] = 2.0 \cdot 10^{-4} / 4.16 = 4.8 \cdot 10^{-5}$ M

$[HOCl] = 2.0 \cdot 10^{-4} - [ClO^-] = 2.0 \cdot 10^{-4} - 4.8 \cdot 10^{-5} = 1.52 \cdot 10^{-4}$ M

$$E_{HOCl/Cl_2} = E^{\circ}_{HOCl/Cl_2} - 0.0591 \cdot \log \frac{[Cl_2]^{1/2}}{[HOCl][H^+]} = 1.63 - 0.0591 \cdot \log \frac{1}{1.52 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-7.5}}$$

$$E_{HOCl/Cl_2} = 0.96\ V$$

Soluzione proposta da
Riccardo Laterza
Allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte