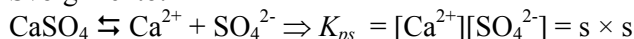


- 1 - Calcolare quanti grammi di CaSO_4 è possibile sciogliere in 1L di soluzione 0.1M di Na_2SO_4 (ione comune). $K_{ps} \text{CaSO}_4 = 5 \cdot 10^{-5}$ (4 punti)

Svolgimento:



$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ dove $\text{SO}_4^{2-} = 0.1\text{M}$ ed è uno ione comune, trascurando gli SO_4^{2-} derivanti dal CaSO_4 si ha: $K_{ps} = s \times 0.1 = 5 \cdot 10^{-10} \Rightarrow s = 5 \cdot 10^{-5} / 0.1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$\text{M CaSO}_4 = 136 \text{ g/mol} \Rightarrow 5 \cdot 10^{-4} \times 136 = 0.068 \text{ g in 1L}$

- 2 - La generica reazione endotermica $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ presenta un meccanismo monostadio. Scrivere l'equazione cinetica, indicando l'ordine di reazione e tracciarne il grafico qualitativo E vs tempo indicando E_a e ΔH . Come si potrebbe fare per aumentare la v di reazione SENZA influire sull'equilibrio? Che effetto ha sulla K_{eq} un aumento di temperatura? (4 punti)

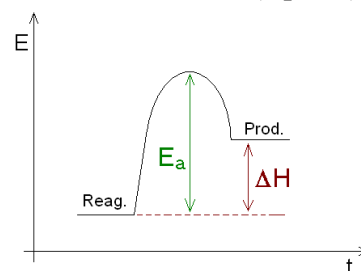
Svolgimento:

$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$$

reazione di ordine 3 complessivo, 2 rispetto A e 1 rispetto B

Aggiungendo un catalizzatore, aumento la v di reazione senza spostare l'equilibrio; il catalizzatore fa seguire alla reazione un cammino con E_a inferiore, in questo modo l'equilibrio viene raggiunto in minor tempo.

Essendo la reazione endotermica, un aumento di T la favorisce facendo aumentare la K_{eq} .



- 3 - Data la reazione: $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, calcolare la K_p a 25°C e dire in che verso evolverà la reazione partendo da: $P_{(\text{H}_2)} = P_{(\text{CO}_2)} = 80 \text{ atm}$; $P_{(\text{H}_2\text{O})} = 0.1 \text{ atm}$; $P_{(\text{CO})} = 0.05 \text{ atm}$.

Riportare in grafico quantitativo e dimensionato l'andamento di $\Delta G^\circ = f(T)$, dire per quale valore di T la reazione è in equilibrio in stato standard ed in quale intervallo di temperature il processo risulterà spontaneo in stato standard

Che effetto ha l'aumento di pressione sulla reazione? (5 punti)

Svolgimento:

$$\Delta G^\circ_r = \Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + \Delta G^\circ_f(\text{CO}_{(g)}) - [\Delta G^\circ_f(\text{CO}_{2(g)})] = +28.62 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p(25^\circ\text{C}) = e^{(-\Delta G^\circ/RT)} = e^{(-28620/8.31 \times 298)} = 9.57 \cdot 10^{-6}$$

$$Q = (p_{\text{H}_2\text{O}} \times p_{\text{CO}}) / (p_{\text{H}_2} \times p_{\text{CO}_2}) = 7.81 \cdot 10^{-7} < K_p \Rightarrow \text{spontanea a dare prodotti}$$

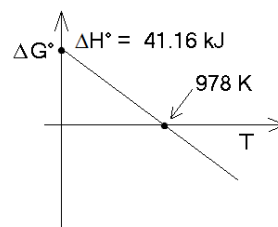
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{(g)}) - \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) = +41.16 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + S^\circ(\text{CO}_{(g)}) - S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - S^\circ(\text{H}_2(g)) = +42.08 \text{ J}$$

$$T_{eq} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = (41160)/(42.08) = 978 \text{ K}$$

Spontanea in stato standard per $T > 978 \text{ K}$

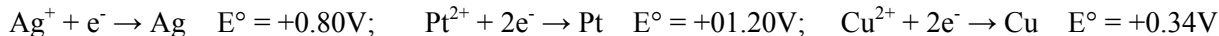
L'aumento di pressione non ha effetto perché $\Delta n = 0$ quindi Q non varia



- 4 - Cosa succede se introduciamo una barretta di argento rispettivamente nelle soluzioni: a) PtCl_2 1M, b) CuCl_2 1M. Motivare. (4 punti)

Svolgimento:

Dalle tabelle si ha:



Cl^- è già ridotto quindi non ha effetto.

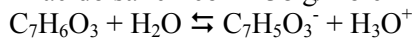
Dai potenziali E° si vede che nella soluzione a) in Ag si ossida a Ag^+ ad opera del Pt^{2+} che si riduce a Pt, mentre nella soluzione b) non succede nulla perché il Cu^{2+} ha un E° inferiore a quello dell'argento.

- 5 - L'acido salicilico è un acido avente formula $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOOH}$ (genericamente HA, formula bruta $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) Calcolare il pH della soluzione che si ottiene sciogliendone 1g in 200mL di H_2O . ($K_a = 1.1 \cdot 10^{-3}$).

Quale sarebbe invece il pH di 200mL di una soluzione contenente 1 g del corrispondente sale sodico $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOONa}$ (genericamente NaA, formula bruta $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)? (6 punti)

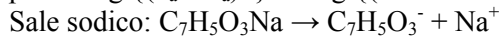
Svolgimento:

M acido salicilico = 138 g/mole



n° moli totali ac. salicilico in 200 mL = $1/138 = 0.00725$ moli $\Rightarrow 0.00725/0.2 = 0.03625$ M

$$pH = -\log \{(k_a \times c_a)^{1/2}\} = -\log \{(1.1 \cdot 10^{-3} \times 0.03625)^{1/2}\} = 2.2$$



$Na^+ + H_2O$ non dà idrolisi; $C_7H_5O_3^- + H_2O \rightleftharpoons C_7H_6O_3 + OH^- \Rightarrow$ idrolisi basica

M $C_7H_5O_3Na = 160$ g/mol $\Rightarrow 1/160 = 0.00625$ moli in 200mL $\Rightarrow c_s = 0.03125$ M

$$[OH^-] = (K_w/K_a \times c_s)^{1/2} = [(10^{-14}/1.1 \cdot 10^{-3}) \times 0.03125]^{1/2} = 5.33 \cdot 10^{-7} \Rightarrow pH = 14 + \log(5.33 \cdot 10^{-7}) = 7.7$$

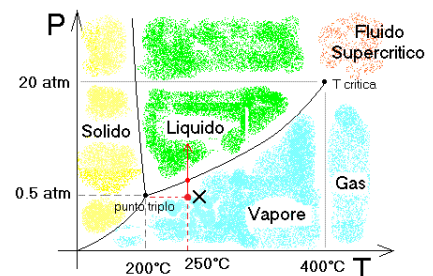
- 6 - La sostanza generica X presenta le seguenti caratteristiche: durante la fusione si nota che il solido galleggia sul liquido, a 0.5 atm e 200°C si ha l'equilibrio tra le tre fasi, a 20 atm e 400°C si ha il fluido supercritico. (3 punti)

a) Tracciarne il diagramma di stato, indicando cosa rappresentano le curve e le varie zone.

b) A 250°C e 0.5atm X è da definire gas vapore? Motivare.

Svolgimento:

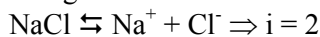
Le curve rappresentano l'equilibrio tra le fasi. A 250°C e 0.5 atm X è un vapore perchè si trova sotto la sua T_c ed è pertanto condensabile per sola compressione.



- 7 - A che temperatura bolle una soluzione fisiologica (a 1 atm) considerando che 1kg di acqua contenga 9g di NaCl? $K_{eb} H_2O = 0.51$ °C/mol (3 punti)

Svolgimento:

Svolgimento:



m NaCl = 58.44 g/mol $\Rightarrow 9/58.44 = 0.154$ moli/kg di H_2O

$$\Delta T_{cr} = 0.51 \times 0.154 \times 2 = 0.16^\circ C \Rightarrow T_{eb} = 100 + 0.16 = 100.16^\circ C$$

- 8 - Si hanno a disposizione 3 elettrodi così costituiti:

1) Pt/ BrO^- (1M)/ Br^- (1M)/ OH^- (1M)

2) Ni/ Ni^{2+} 0.1M

3) Sn $^{2+}$ /Sn 0.01M

Quale elettrodo scegliereste come catodo e quale come anodo in modo da ottenere la pila con la maggiore d.d.p.? Calcolarne la d.d.p. e schematizzare graficamente la pila indicando il verso del flusso di elettroni. (4 punti)

Svolgimento:

$$E^\circ (BrO^-/Br^-/OH^-) = +0.76V \Rightarrow E_1 = E^\circ_1 = +0.76V \text{ perché è standard}$$

$$E^\circ (Ni^{2+}/Ni) = -0.23V \Rightarrow E_2 = -0.23 - 0.0592/2 \times \log(1/0.1) = -0.26V$$

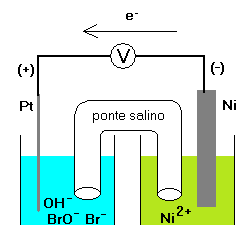
$$E^\circ (Sn^{2+}/Sn) = -0.14V \Rightarrow E_3 = -0.14 - 0.0592/2 \times \log(1/0.01) = -0.20V$$

Si vede che il valore maggiore di E è quello dell'elettrodo 1 mentre il più basso è quello relativo all'elettrodo 2. Quindi accoppiando 1 e 2 otterremo la pila con maggiore d.d.p.

Catodo (+) = elettrodo 1

Anodo (-) = elettrodo 2

$$E_{pila} = E_{ox} + E_{rid} = +0.76V + (-(-0.26V)) = +1.02V$$



- 1 - Data la reazione: $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2_{(g)}$, calcolare la K_p a 25°C e dire in che verso evolverà la reazione partendo da: $P_{(\text{H}_2\text{O})} = 0.5 \text{ atm}$; $P_{(\text{CO})} = 0.1 \text{ atm}$; $P_{(\text{H}_2)} = P_{(\text{CO}_2)} = 40.0 \text{ atm}$.

Riportare in grafico quantitativo e dimensionato l'andamento di $\Delta G^\circ = f(T)$, dire per quale valore di T la reazione è in equilibrio in stato standard ed in quale intervallo di temperature il processo risulterà spontaneo in stato standard

Che effetto ha l'aumento di pressione sulla reazione?

(5 punti)

Svolgimento:

$$\Delta G^\circ_r = \Delta G^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) - [\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + \Delta G^\circ_f(\text{CO}_{(g)})] = -28.62 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p(25^\circ\text{C}) = e^{(-\Delta G^\circ/RT)} = e^{(28620/8.31 \times 298)} = 1.05 \cdot 10^5$$

$$Q = (p_{\text{H}_2} \times p_{\text{CO}_2}) / (p_{\text{H}_2\text{O}} \times p_{\text{CO}}) = 3.2 \cdot 10^4 < K_p \Rightarrow \text{spontanea a dare prodotti}$$

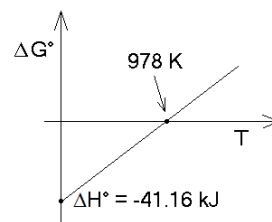
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{(g)}) = -41.16 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + S^\circ(\text{H}_2_{(g)}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - S^\circ(\text{CO}_{(g)}) = -42.08 \text{ J}$$

$$T_{\text{eq}} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = (-41160)/(-42.08) = 978 \text{ K}$$

Spontanea in stato standard per $T < 978 \text{ K}$

L'aumento di pressione non ha effetto perché $\Delta n = 0$ quindi Q non varia

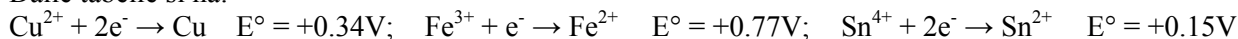


- 2 - Cosa succede se introduciamo una barretta di rame rispettivamente nelle soluzioni: a) FeCl_3 1M, b) SnCl_4 1M. Motivare.

(4 punti)

Svolgimento:

Dalle tabelle si ha:



Cl^- è già ridotto quindi non ha effetto.

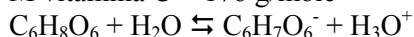
Dai potenziali E° si vede che nella soluzione a) in Cu si ossida a Cu^{2+} ad opera del Fe^{3+} che si riduce a Fe^{2+} , mentre nella soluzione b) non succede nulla perché l' Sn^{4+} ha un E° inferiore a quello del rame.

- 3 - L'acido L-ascorbico o vitamina C, è un acido avente formula $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (genericamente HA, formula bruta $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) Calcolare il pH della soluzione che si ottiene sciogliendone 1g in 200mL di H_2O . ($K_a = 7.9 \cdot 10^{-5}$).

Quale sarebbe invece il pH di 200mL di una soluzione contenente 1 g del corrispondente sale sodico $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{COONa}$ (genericamente NaA, formula bruta $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$)? (6 punti)

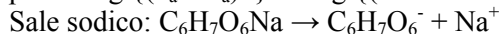
Svolgimento:

M vitamina C = 176 g/mole



$$n^\circ \text{ moli totali vitamina C in 200 mL} = 1/176 = 0.00568 \text{ moli} \Rightarrow 0.00568/0.2 = 0.0284 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log \{ (K_a \times c_a)^{1/2} \} = -\log \{ (7.9 \cdot 10^{-5} \times 0.0284)^{1/2} \} = 2.8$$



Na^+ + H_2O non dà idrolisi; $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{OH}^- \Rightarrow$ idrolisi basica

$$M \text{ C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na} = 198 \text{ g/mol} \Rightarrow 1/198 = 0.00505 \text{ moli in 200mL} \Rightarrow c_s = 0.02525\text{M}$$

$$[\text{OH}^-] = (K_w/K_a \times c_s)^{1/2} = [(10^{-14}/7.9 \cdot 10^{-5}) \times 0.02525]^{1/2} = 1.79 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log(1.79 \cdot 10^{-5}) = 8.25$$

- 4 - Si hanno a disposizione 3 elettrodi così costituiti:

1) Co/Co^{2+} 0.01M

2) Cd/Cd^{2+} 0.1M

3) Pt/ClO^- (1M)/ Cl^- (1M)/ OH^- (1M)

Quale elettrodo scegliereste come catodo e quale come anodo in modo da ottenere la pila con la maggiore d.d.p.? Calcolarne la d.d.p. e schematizzare graficamente la pila indicando il verso del flusso di elettroni. (4 punti)

Svolgimento:

$$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28\text{V} \Rightarrow E_1 = -0.28 - 0.0592/2 \times \log(1/0.01) = -0.34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40\text{V} \Rightarrow E_2 = -0.40 - 0.0592/2 \times \log(1/0.1) = -0.43$$

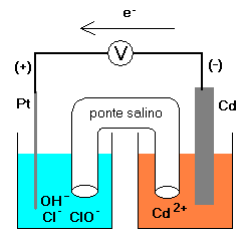
$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-/\text{OH}^-) = +0.89\text{V} \Rightarrow E_3 = E^\circ_3 = +0.89\text{V} \text{ perché è standard}$$

Si vede che il valore maggiore di E è quello dell'elettrodo 3 mentre il più basso è quello relativo all'elettrodo 2. Quindi accoppiando 2 e 3 otterremo la pila con maggiore d.d.p.

Catodo (+) = elettrodo 3

Anodo (-) = elettrodo 1

$$E_{pila} = E_{ox} + E_{rid} = +0.89V + (-(-0.43V)) = +1.32V$$



- 5 - La generica reazione endotermica $A + 2B \rightarrow 2C$ presenta un meccanismo monostadio. Scrivere l'equazione cinetica, indicando l'ordine di reazione e tracciarne il grafico qualitativo E vs tempo indicando E_a e ΔH . Come si potrebbe fare per aumentare la v di reazione SENZA influire sull'equilibrio? Che effetto ha sulla K_{eq} un aumento di temperatura? (4 punti)

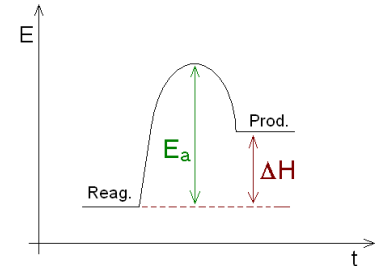
Svolgimento:

$$v = k[A][B]^2$$

reazione di ordine 3 complessivo, 1 rispetto A e 2 rispetto B

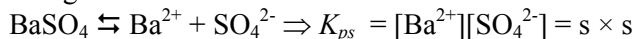
Aggiungendo un catalizzatore, aumento la v di reazione senza spostare l'equilibrio; il catalizzatore fa seguire alla reazione un cammino con E_a inferiore, in questo modo l'equilibrio viene raggiunto in minor tempo.

Essendo la reazione endotermica, un aumento di T la favorisce facendo aumentare la K_{eq} .



- 6 - Calcolare quanti grammi di $BaSO_4$ è possibile disciogliere in 1L di soluzione 0.001M di Na_2SO_4 (ione comune). $K_{ps} BaSO_4 = 1.0 \cdot 10^{-10}$ (4 punti)

Svolgimento:

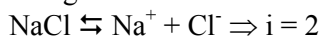


$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$ dove $SO_4^{2-} = 0.001M$ ed è uno ione comune, trascurando gli SO_4^{2-} derivanti dal $BaSO_4$ si ha: $K_{ps} = s \times 0.001 = 1.0 \cdot 10^{-10} \Rightarrow s = 1.0 \cdot 10^{-10} / 0.001 = 1.0 \cdot 10^{-7} M$

$$M BaSO_4 = 233 \text{ g/mol} \Rightarrow 1.0 \cdot 10^{-7} \times 233 = 2.33 \cdot 10^{-5} \text{ g in 1L}$$

- 7 - A che temperatura congela una soluzione fisiologica (a 1 atm) considerando che 1kg acqua contenga 9g di NaCl? $K_{cr} H_2O = 1.86 \text{ }^\circ C/mol$ (3 punti)

Svolgimento:



$$m NaCl = 58.44 \text{ g/mol} \Rightarrow 9/58.44 = 0.154 \text{ moli/1kg di } H_2O$$

$$\Delta T_{cr} = 1.86 \times 0.154 \times 2 = 0.57^\circ C \Rightarrow T_f = 0 - 0.57 = -0.57^\circ C$$

- 8 - La sostanza generica X presenta le seguenti caratteristiche: durante la fusione si nota che il solido galleggia sul liquido, a 0.5 atm e 200°C si ha l'equilibrio tra le tre fasi, a 20 atm e 400°C si ha il fluido supercritico. (3 punti)

a) Tracciarne il diagramma di stato, indicando cosa rappresentano le curve e le varie zone.

b) A 250°C e 0.5atm X è da definire gas vapore? Motivare.

Svolgimento:

Le curve rappresentano l'equilibrio tra le fasi. A 250°C e 0.5 atm X è un vapore perchè si trova sotto la sua T_c ed è pertanto condensabile per sola compressione.

