

**AVVERTENZE:** scrivere le soluzioni sull'apposito foglio che va completato con tutti i dati richiesti prima di iniziare la prova e che deve essere consegnato alla fine senza la minuta. Le soluzioni vanno scritte nello stesso ordine numerico degli esercizi proposti. **I calcoli devono essere indicati per esteso e le risposte devono essere motivate.**

**Esercizio 1 (3 punti).**

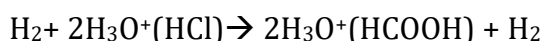
Una cella a concentrazione è costituita da:

- a) Una semicella in cui un elettrodo di Pt è immerso in una soluzione 1M di HCl. Sull'elettrodo viene inviato H<sub>2</sub> alla pressione di 1 atm;
- b) Una semicella in cui un elettrodo di Pt è immerso in una soluzione 1M di HCOOH. Sull'elettrodo viene inviato H<sub>2</sub> alla pressione di 1 atm.

Calcolare la costante di dissociazione dell'HCOOH sapendo che la f.e.m. della cella è 0.111V.

**Soluzione**

Considerando che l'acido formico è un acido debole, la concentrazione degli ioni H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> derivanti dalla sua dissociazione sarà sicuramente minore di quella della soluzione di HCl, pertanto la pila può essere schematizzata come H<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(HCOOH)/Pt // H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(HCl)/Pt/H<sub>2</sub>. Quindi l'equazione della reazione globale è:



Dalla f.e.m. della cella ricaviamo la concentrazione degli ioni H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> nella soluzione di acido formico (utilizzando l'equazione di Nerst):

$$0.111 = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{HCOOH})] = 1.32 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Sapendo che: [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [HCOO<sup>-</sup>] e che [HCOOH] = 1 - [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]

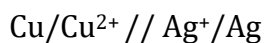
$$\text{Allora } K_a = (1.32 \times 10^{-2})^2 / (1 - 1.32 \times 10^{-2}) = 1.8 \times 10^{-4}$$

**Esercizio 2 (4 punti).**

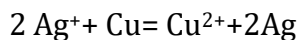
Date le coppie redox Ag<sup>+</sup>/Ag e Cu<sup>2+</sup>/Cu definire le due semicelle e descrivere la pila secondo la notazione convenzionale e calcolare la f.e.m. in condizioni standard. Come cambierebbe la f.e.m. se avessimo una soluzione 0.1M di CuCl<sub>2</sub> e di 0.3M di Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (K<sub>ps</sub>= 1.6 x 10<sup>-5</sup>M)?

### Soluzione

Per la coppia  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $E^\circ = 0.8\text{V}$  mentre per la coppia  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$   $E^\circ = 0.34\text{V}$  dunque sarà l'argento a ridursi (catodo) e il rame a ossidarsi (anodo). Possiamo schematizzare la pila:



Con reazione globale



Essendo in condizioni standard risulta che  $\text{f.e.m.} = E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{anodo}} = 0.8 - 0.34 = 0.46\text{V}$

Essendo  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  un sale poco solubile dobbiamo ricavare  $[\text{Ag}^+]$  dal Kps.

$$2[\text{Ag}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$$

$$K_{\text{ps}} = 1.6 \times 10^{-5} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2x)^2 \times x = 4x^3$$

$$x = 1.59 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3.2 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$\text{f.e.m.} = 0.46\text{V} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^1}{[\text{Ag}^+]^2} = 0.4\text{V} \text{ dunque la f.e.m. nel secondo caso diminuisce}$$

### Esercizio 3 (3 punti).

Calcolare il pH a cui inizia la precipitazione dell'idrossido ferrico da una soluzione  $0.025\text{M}$  di un sale ferrico. ( $K_{\text{ps}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1.1 \times 10^{-36}$ )

### Soluzione

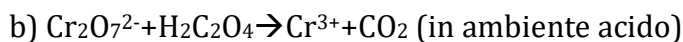
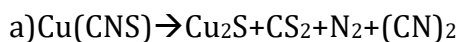
$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 0.025 [\text{OH}^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-] = 3.5 \times 10^{-12} \text{M} \quad \text{pH} = 2.54$$

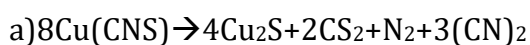
Quindi a  $\text{pH} = 2.54$  inizia la precipitazione dell'idrossido ferrico.

### Esercizio 4 (3 punti)

Bilanciare le seguenti reazioni di ossido-riduzione e spiegare il procedimento utilizzato.



### Soluzione



### Esercizio 5 (4 punti)

Calcolare la variazione di pH quando in un 1 ml di una soluzione 0.2M di acido lattico (HA) ( $K_a=8,4 \times 10^{-4}$ ) sono sciolti 0.1 ml di HCl gassoso (Volume molare=22.4 L/mol) misurati alle condizioni standard. (Si trascuri la variazione di volume dovuta all'aggiunta di HCl gassoso).

### Soluzione

$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = (1 \times 10^{-3} \text{L} / 22.4 \text{L/mol}) / 1 \times 10^{-3} \text{L} = 4.46 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$K_a = 8,4 \times 10^{-4} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = x^2 / (0.2 - x)$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} = 1.25 \times 10^{-2} \text{M} \quad \text{pH} = 1.9 \quad (\text{dovuto solamente all'acido formico})$$

in presenza di HCl

$$K_a = 8,4 \times 10^{-4} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = [4.46 \times 10^{-3} + x]x / (0.2 - x)$$

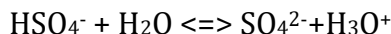
$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.0105 \text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{tot}} = 0.0105 \text{M} + 4.46 \times 10^{-3} \text{M} = 0.015 \text{M} \quad \text{pH} = 1.82$$

### Esercizio 6 (3 punti).

Calcolare il pH di un tampone preparato da 0.5L di una soluzione 0.12M di  $\text{NaHSO}_4$  e 0.5L di una soluzione 0.12M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Confrontarlo con il pH di un secondo tampone preparato 0.5L di una soluzione 0.4M di  $\text{NaHSO}_4$  e 0.5L di una soluzione 0.4M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . ( $K_{a2} = 1,20 \times 10^{-2}$ )

### Soluzione.



$$V_{\text{tot}} = 1 \text{L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{iniziale}} = [\text{HSO}_4^-]_{\text{iniziale}} = 0.5 \text{L} \times 0.12 \text{M} / 1 \text{L} = 6 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 6 \times 10^{-2} \text{M} - x$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 6 \times 10^{-2} \text{M} + x$$

Sapendo che

$$K_{a2} = 1,20 \times 10^{-2} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-] = [x(6 \times 10^{-2} \text{M} + x)] / (6 \times 10^{-2} \text{M} - x)$$

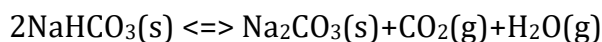
Quindi risolvendo per x

$$x = 8.9 \times 10^{-3} \text{M} \quad \text{pH} = 2.051$$

Facendo calcoli analoghi per la seconda soluzione la  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.08 \times 10^{-2} \text{M}$   $\text{pH} = 1.967$

### Esercizio 7 (x punti).

In un recipiente in cui è stato fatto il vuoto, viene messo  $\text{NaHCO}_3$  che a  $T=200^\circ\text{C}$  si decompone secondo la reazione:



Calcolare la pressione nel recipiente assumendo che si stabilisca l'equilibrio.

( $\text{NaHCO}_3$ :  $\Delta H^\circ_f = -948$  kJ/mol;  $S_f^\circ = 102$  J/molK;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $\Delta H^\circ_f = -1131$  kJ/mol;  $S_f^\circ = 136$  J/molK;  $\text{CO}_2(\text{g})$ :  $\Delta H^\circ_f = -393.5$  kJ/mol;  $S_f^\circ = 213.6$  J/molK;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ :  $\Delta H^\circ_f = -241.8$  kJ/mol;  $S_f^\circ = 188.7$  J/molK)

### Soluzione

Per calcolare la pressione totale all'equilibrio è necessario conoscere le pressioni parziali dell'acqua e dell'anidride carbonica gassose, che si formano nella reazione. Per fare questo è necessario conoscere il valore di  $K_p$ , che possiamo ricavare dal  $\Delta G^\circ$  secondo l'equazione:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \text{ Il } \Delta G^\circ \text{ lo ricaveremo invece dall'equazione } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Quindi:

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \Delta H^\circ_f(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - 2 * \Delta H^\circ_f(\text{NaHCO}_3) = 129.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reazione}} = S_f^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) + S_f^\circ(\text{CO}_2) + S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 * S_f^\circ(\text{NaHCO}_3) = 334.3 \text{ J/molK}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -28.474 \text{ kJ/mol} = -RT \ln K_p$$

$$K_p = 1.39 * 10^3 = P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2\text{O}} = x^2; x = 37.3; P_{\text{tot}} = 2 * x = 74.6 \text{ atm}$$

### Esercizio 8 (x punti).

La decomposizione termica della fosfina ( $\text{PH}_3$ ) in fosforo ( $\text{P}_4$ ) e idrogeno ( $\text{H}_2$ ) è una reazione del primo ordine ( $4 \text{ PH}_3 \rightarrow \text{P}_4 + 6 \text{ H}_2$ ). Il tempo di dimezzamento della reazione a  $680^\circ\text{C}$  è 35s.

Calcolare:

- la costante cinetica
- il tempo richiesto perché il 95% della fosfina si decomponga

### Soluzione

Essendo una reazione del primo ordine  $t_{1/2} = 0.6931/k$

Quindi  $k = 0.0198 \text{ s}^{-1}$

Assumendo che si parta da 1g/ml di fosfina quando il 95% viene decomposto si ha  $[\text{PH}_3] = 0.05$  g/ml quindi ricordando che per una reazione del primo ordine:

$$\ln[\text{PH}_3]_t = \ln[\text{PH}_3]_{\text{iniziale}} - kt$$

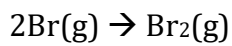
$$t = 151 \text{ s}$$

**Esercizio 9 (x punti).**

Stabilire se il bromo esista o meno, alla temperatura di 30°C, sotto forma di molecole biatomiche sapendo che per la formazione del bromo biatomico gassoso  $S^\circ=0.110 \text{ kJ/molK}$ .  
(considerare che entalpia ed entropia non variano con T)

**Soluzione**

Per rispondere è necessario calcolare il  $\Delta G^\circ$  per la reazione di formazione del bromo molecolare, a partire dal bromo elementare (tenendo in considerazione che  $\Delta H^\circ=0$ ):



$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-33.347 \text{ kJ}$  poiché il  $\Delta G$  è negativo, la reazione è spontanea a questa temperatura, pertanto il bromo si trova effettivamente sotto forma di molecole biatomiche stabili.