

**Esercizio 1)** Si calcoli la molarità e la molalità di una soluzione acquosa C ottenuta mescolando 200 cc di una soluzione A di HCl (p.f. 36.46) 0.1 M avente una densità di 1.00 g/cc, con 100 cc di una soluzione B sempre di HCl al 38% in peso (su 100 grammi di soluzione 38 grammi sono di HCl), avente densità di 1.19 g/cc (si considerino additivi i volumi).

**Esercizio 2)** Si preparano due soluzioni, una di idrossido di magnesio  $Mg(OH)_2$  (1) a concentrazione  $1 \cdot 10^{-4}$  M e l'altra di acido acetico  $CH_3COOH$  (2) ( $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ) in concentrazione  $4 \cdot 10^{-4}$  M. Si calcoli il pH, a  $25^\circ C$ , delle due soluzioni. Si calcoli inoltre il pH della soluzione (3) ottenuta mescolando alla stessa temperatura volumi uguali delle due soluzioni.

**Esercizio 3)** Calcolare il pH di una soluzione acquosa ottenuta aggiungendo 1,0 grammi di  $CH_3COONa$  a 100 ml di  $CH_3COOH$  0,1 M (considerare invariato il volume della soluzione dopo l'aggiunta).  $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

**Esercizio 4)** Determinare la quantità in grammi di ammoniaca  $NH_3$  che deve essere posta in 1 litro di una soluzione contenente  $NH_4Cl$  con una concentrazione pari a 0,732 M per avere una soluzione tampone con  $pH=9,12$ .

$$K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

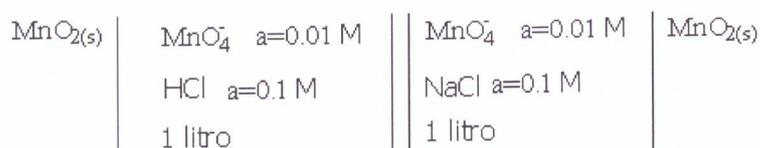
**esercizio 5)** Ad una certa temperatura 0.65 moli di  $NH_3(g)$  e 0.45 moli di  $HCl(g)$  sono introdotti in un recipiente rigido del volume di un litro. Dopo che si è stabilito l'equilibrio:



La fase solida è separate da quella gassosa e ciascuna di esse è disciolta in un litro d'acqua a  $25^\circ C$ .

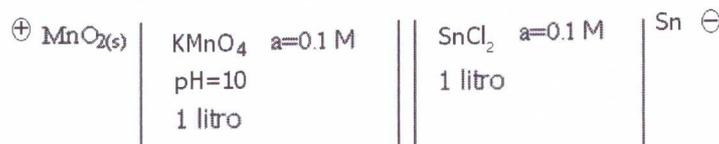
Sapendo che il pH della soluzione nella quale è stato disciolto il solido è pari a 4.98, calcolare il pH dell'altra soluzione (a  $25^\circ C$   $pK_b=4.74$ )

**Esercizio 6)** Si calcoli, a  $25^\circ C$ , la f.e.m. della pila:



Si determini inoltre la f.e.m. se alla soluzione dell'elettrodo di sinistra si aggiungono 0.1 moli di NaOH.

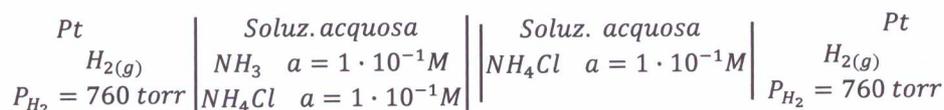
**Esercizio 7)** Si calcoli, a  $25^\circ C$ , la f.e.m. della pila:



Si determini inoltre la f.e.m. della pila dopo aver erogato una corrente costante pari a 5.36 A per 1 ora.

$$E_{Sn^{+2}/Sn}^0 = -0.14 \ V \quad E_{MnO_4^-/MnO_2, OH^-}^0 = 0.59 \ V$$

**Esercizio 8)** data la seguente pila:



$$K_b(NH_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

Stabilire quali sono le reazioni elettrodiche che fanno funzionare la cella elettrochimica.

- Definire la tipologia degli elettrodi.
- Stabilire che tipo di pila sia.
- Assegnare la polarità degli elettrodi.
- Calcolare la f.e.m. a  $25^\circ C$  della cella.
- Calcolare la quantità di idrogeno sviluppato in volume all'elettrodo positivo dopo il passaggio di una corrente costante pari a 1 A per 1 ora.

**Esercizio 9)** A  $25^\circ C$ , la reazione descritta dall'equazione:



presenta una variazione di energia libera standard  $\Delta G_0 = -137 \text{ kJ}$ .

Si supponga che sia possibile costruire una pila alimentata da questa reazione.

Noto che il potenziale standard  $E^0$  della coppia ossido-riduttiva  $H_2O/(H_2; OH^-)$  ha il valore di  $-0,83 \ V$ ,

- Calcolare il potenziale standard della coppia ossido-riduttiva  $H^+/H_2$ .
- Scrivere le due semireazioni elettrodiche

Immaginando poi che la pila abbia funzionato per 12 ore esatte, erogando una corrente costante di  $0,10 \ A$ ,

- Calcolare il volume di idrogeno, misurato a  $30^\circ C$  e  $1,0 \ atm$ , che si produrrebbe.

# ESERCIZIO 1

①  $200 \text{ cc}$   $d = 1 \text{ g/cc}$   $0,1 \text{ M He}$

$200 \text{ cc} \Rightarrow 200 \text{ g}$  di soluzione

$200 \text{ cc} \Rightarrow 0,2 \text{ l} \Rightarrow 0,2 \times 0,1 = 0,02 \text{ moli He in } \textcircled{1}$

$0,02 \times 36,46 = 0,73 \text{ g}$  di He

$193,27 \text{ g}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\textcircled{1}$

②  $100 \text{ cc}$   $d = 1,13 \text{ g/cc}$

$100 \times 1,13 = 113 \text{ g}$  di soluzione

$113 \times 0,38 = 45,22 \text{ g}$  di He

$\frac{45,22}{36,46} = 1,24 \text{ moli di He in } \textcircled{2}$

$113 - 45,22 = 73,78 \text{ g}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\textcircled{2}$

DOPO MESCOLAMENTO

$1,24 + 0,02 = 1,26 \text{ moli totali di He}$

$200 + 100 = 300 \text{ cc}$  volume totale =  $0,3 \text{ l}$

$193,27 + 73,78 = 273,05 \text{ g}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  totale

$m = \frac{1,26}{0,27305} = 4,61$  ;  $M = \frac{1,26}{0,3} = 4,2$

OPPURE

$M_1 = 0,1$

$m_1 = \frac{0,02}{0,19327} = 0,1$

↓

1° SOLUZIONE

2° SOLUZIONE

↑

$M_2 = \frac{1,24}{0,1} = 12,4$

$m_2 = \frac{1,26}{0,07378} = 16,8$

DOPO MESCOLAMENTO

↓

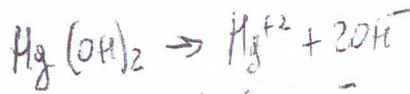
$M_3 = \frac{M_1 V_1 + M_2 V_2}{V_1 + V_2}$

$M_3 = \frac{0,1 \times 0,2 + 12,4 \times 0,1}{0,3} = 4,2$

$m_3 = \frac{m_1 K_{g1} + m_2 K_{g2}}{K_{g1} + K_{g2}}$

$m_3 = \frac{0,1 \times 0,19327 + 16,8 \times 0,07378}{0,27305}$

## ESERCIZIO 2



base forte  $C_b = 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{Hg}^{+2}] = C_b \leftarrow \text{CONDIZIONE ANALITICA}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$\frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + 2C_b = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-]^2 - 2C_b[\text{OH}^-] - K_w = 0 \quad x^2 - 2 \cdot 10^{-4}x - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

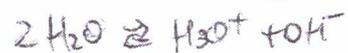
$$x = \frac{2 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{4 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

trascuro il termine  $10^{-14}$  rispetto a  $10^{-8} \Rightarrow x = 2 \cdot 10^{-4} = [\text{OH}^-]$

$$\text{pOH} = 3,69 \quad \text{pH} = 10,31$$



acido debole



CONDIZIONE ANALITICA

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ; C_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

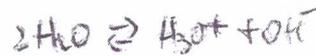
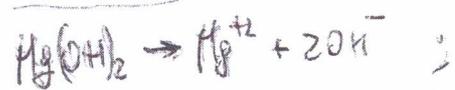
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] ; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_a K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C_a K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

trascuro  $[\text{OH}^-]$  rispetto ad  $[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow K_a [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = C_a K_a$

$$x^2 + K_a x - C_a K_a = 0 \quad x = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{3,24 \cdot 10^{-10} + 4,98 \cdot 10^{-8}}}{2} \Rightarrow x = 7,63 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,11$$



$$[\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Hg}^{+2}]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_b}{2} + ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_a}{2} - C_b - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$$

CONDIZIONI ANALITICHE

$$[\text{Hg}^{+2}] = \frac{C_b}{2} \text{ DOPO MESCOLAMENTO}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_a}{2}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

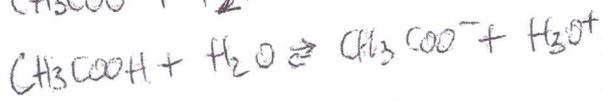
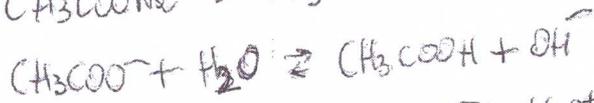
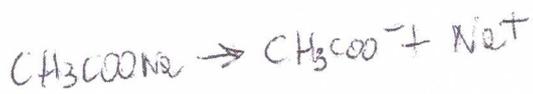
se trascuro  $([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\frac{C_a}{2} - C_b}{1 \cdot 10^{-4}} K_a$

posso trascurare  $[\text{OH}^-]$  rispetto  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ma non posso trascurare  $([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$  rispetto alle concentrazioni  $\Rightarrow$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{\frac{C_a}{2} - C_b - [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_b + [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow K_a \frac{1 \cdot 10^{-4} - [\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \cdot 10^{-4} + [\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$x^2 + 1,18 \cdot 10^{-4}x - 1,8 \cdot 10^{-9} = 0 \quad x = 1,36 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,86$$

### ESERCIZIO 3



$$\frac{1}{(23+32+24+3)} = \frac{1}{80} = 0,0125 \text{ (moli di CH}_3\text{COONa)}$$

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,0125}{0,1} = 0,125 \text{ M}$$

$$C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ M dal Testo}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

CONDIZIONE ANALITICA

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_s + C_a = 0,125 + 0,1 = 0,225$$

$$\text{c.e.m. } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,125 + ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{Na}^+] = 0,125 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,225 - 0,125 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{0,1 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{0,125 + ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + 0,082 = 4,82$$

IN QUESTO CASO  
le concentrazioni di  
[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] e [OH<sup>-</sup>] sono  
tali da poter essere  
in prima approssimazione  
trascurate

## ESERCIZIO 4



$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = C_s = 0,732 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_b$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_s + ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$[\text{NH}_3] = C_b - C_s - ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\text{pH} = 9,12 \quad \text{pOH} = 4,88 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-4,88} = 1,31 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,31 \cdot 10^{-5}} = 7,58 \cdot 10^{-10}$$

posso momentaneamente trascurare  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  rispetto  $[\text{OH}^-]$

$C_b$  deve essere  $> C_s \Rightarrow$  posso trascurare anche  $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_b - C_s}{C_s} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{C_b - 0,732}{0,732}$$

$$\frac{1,31 \cdot 10^{-5} \times 0,732}{1,8 \cdot 10^{-5}} + 0,732 = C_b = 1,26 \text{ M}$$

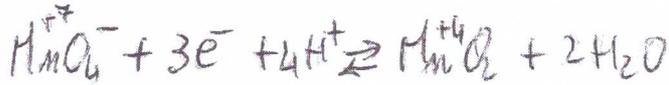
$$1,26 \text{ moli} \times 17 \Rightarrow$$

circa 21,5 grammi



QUI L'AMBIENTE È ACIDO

ESERCIZIO 6



$$[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = 0,01 \text{ M}$$

$$E_s = E^0 + \frac{0,0591}{3} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} \rightarrow \text{è solido}$$

$$E_d = E^0 + \frac{0,0591}{3} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1$$

le soluzioni  
è neutre  
 $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$   
 $[\text{MnO}_4^-] = 0,01 \text{ M}$

$$f.e.m. = E_s^+ - E_d^- = \frac{0,0591}{3} \log \frac{[\text{H}^+]_s^4}{[\text{H}^+]_d^4} = \frac{4}{3} 0,0591 \log 10^6 =$$

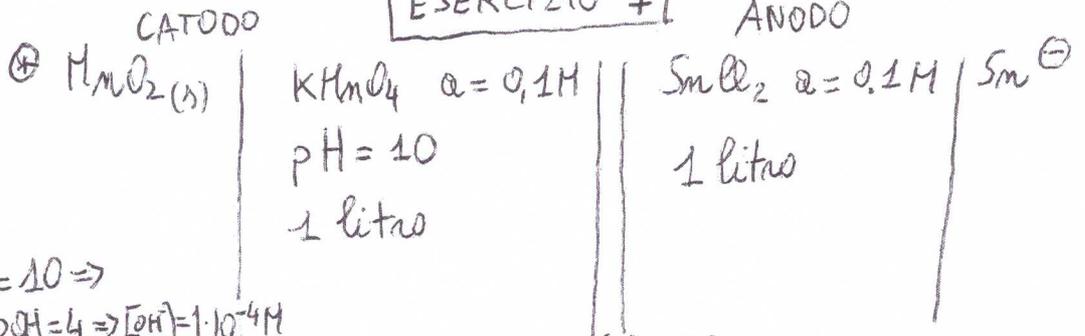
$$= 8 \times 0,0591 = 0,473 \text{ V}$$

QUANDO AGGIUNGO NaOH ad HCl ottengo NaCl

$$f.e.m. = 0 \text{ V}$$

← anche a sinistra

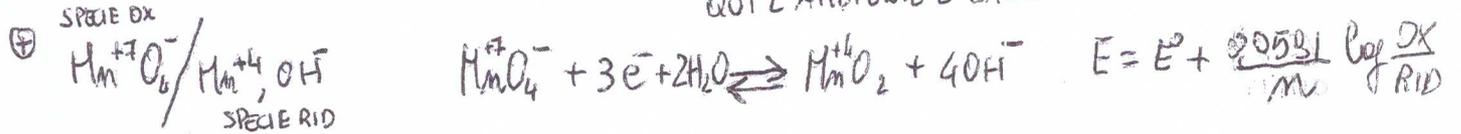
# ESERCIZIO 7



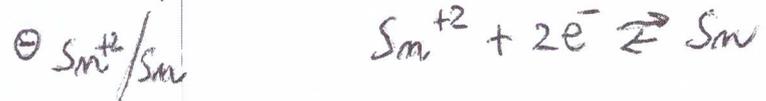
Ox: OSSIDAZIONE  
RID: RIDUZIONE

$\text{pH} = 10 \Rightarrow$   
 $\text{pOH} = 4 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

QUI L'AMBIENTE È BASICO



$E^\ominus = \frac{0,59}{3} + \frac{0,0591}{3} \log \frac{0,1}{(1 \cdot 10^{-4})^4} = 0,8855 \text{ V}$



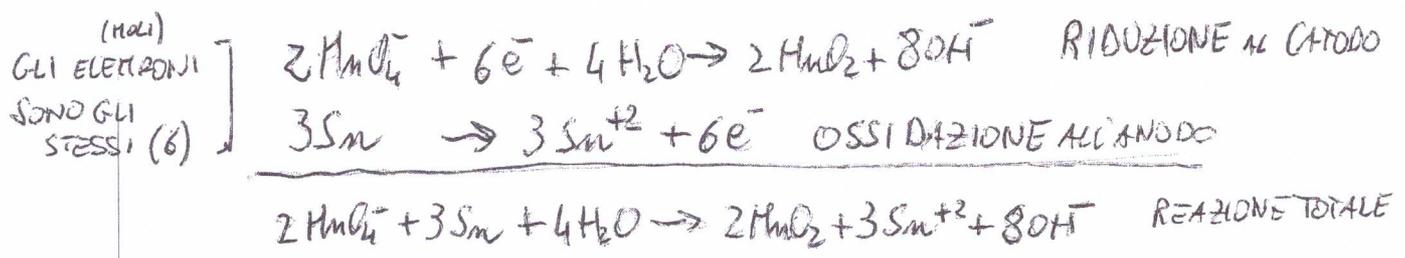
$E = E^\ominus + 0,0591 \log \frac{\text{OX}}{\text{RID}}$

$E^\ominus = \frac{-0,14}{2} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{0,1}{1} = -0,1635 \text{ V}$

gli Ampere sono Coulomb/s

$f.e.m. = 0,8855 + 0,1635 = 1,055 \text{ V}$   
 $f.e.m. = E^+ - E^-$

$5,36 \text{ A} \times 3600 \text{ s} = 19296 \text{ C}; \quad \frac{19296}{96485} = 0,2 \text{ moli di elettroni}$   
 $\leftarrow F \text{ (Faraday; carica portata da 1 mole di } e^-)$

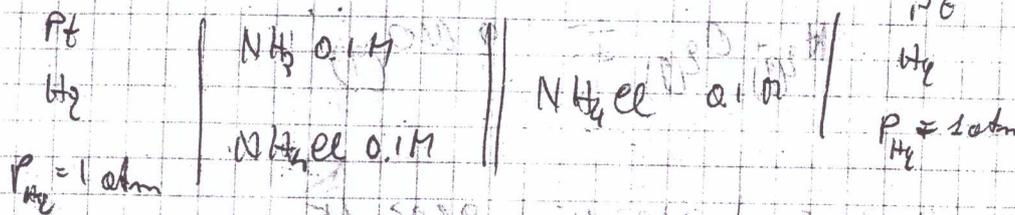


quando passano 0,2 moli di elettroni si consumano  $\frac{0,2}{3}$  moli di  $\text{MnO}_4^-$  e si producono  $0,2 \cdot \frac{4}{3}$  moli di  $\text{OH}^-$ , si producono  $\frac{0,2}{2}$  moli di  $\text{Sn}^{+2}$  quindi:

$0,1 - 0,066 = 0,033$  moli di  $\text{MnO}_4^-$  rimaste al catodo | siccome ho 1 litro le moli coincidono con le concentrazioni (NUMERICAMENTE)  
 $1 \cdot 10^{-4} + 0,2666 \cong 0,2666$  moli di  $\text{OH}^-$  al catodo  
 $0,1 + 0,1 = 0,2$  moli di  $\text{Sn}^{+2}$  all'anodo

$E^\ominus = 0,59 + \frac{0,0591}{3} \log \frac{0,033}{(0,2666)^4} = 0,606 \text{ V}; \quad E^\ominus = -0,14 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{0,2}{1} = -0,16 \text{ V}; \quad f.e.m. = 0,766 \text{ V}$

# Esercizio 8



$$E_S = 0.059 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Soluzione tampone

$$[\text{OH}^-] = K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.55 \cdot 10^{-10}$$

Sostituisco nell'espressione del potenziale  $E_S$  il  $\text{H}_3\text{O}^+$

$$E_S = -0.546 \text{ Volt}$$

$$E_D = 0.059 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Soluzione di un sale  $\text{NH}_4\text{Cl}$  con idrolisi acida

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a [\text{NH}_4^+] - K_w = 0$$

$$\left( K_a = \frac{K_w}{K_b} \right) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 7.45 \cdot 10^{-6}$$

$$E_D = -0.302 \text{ Volt}$$

$$f. e. m = E_{\oplus} - E_{\ominus} = -302 + 0.546 = \underline{\underline{0.244 \text{ Volt}}}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Per Henderson-Hasselbalch

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b \frac{C_b}{C_s}$$

$$C_s = [\text{Cl}^-]$$

$$C_b + C_s = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Siccome  $C_b$  e  $C_s \gg 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  possiamo tranquillamente trascurare il termine  $([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])$  nella equazione.

## ESERCIZIO 9

la reazione globale è la seguente



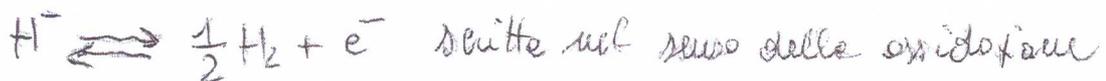
(di  $\text{NaH}$ )  
 Si osserva che:  $\text{H}^-$  si ossida a  $\text{H}_2$   
 $\text{H}^+$  (dell'acqua) si riduce a  $\text{H}_2$

la semireazione che coinvolge  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$  in ambiente basico è la seguente:



$$E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{OH}^-} = -0,83 \text{ V}$$

la semireazione che coinvolge la coppia redox  $\text{H}^-/\text{H}_2$  è la seguente:



Si capisce che la reazione globale nasce dalla somma delle due semireazioni così scritte quindi:



$\Delta G^\circ$  della reazione globale (DAL TESTO)

$$\Delta G^\circ = -137000 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$$

così scritte, la reazione globale implica una mole di  $e^- \Rightarrow n = 1 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \Delta E^\circ = + \frac{137000}{96485 \cdot 1} = 1,42 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\oplus} - E^\circ_{\ominus} = 1,42 \text{ V} \Rightarrow -0,83 - E^\circ_{\ominus} = 1,42 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\ominus} = -2,25 \text{ V}$$

$$12 \text{ ore} = 3600 \times 12 = 43200 \text{ secondi} \quad I = 0,1 \text{ A} \Rightarrow 0,1 \cdot 43200 = 4320 \text{ Coulomb}$$

$$\Rightarrow \frac{4320}{96485} = 0,0447 \text{ moli di elettroni} = \text{moli di idrogeno } \text{H}_2 \text{ totale (dalla stechiometria)}$$

$$V = \frac{0,0447 \cdot 0,0821 \cdot 303,15}{1} = 1,11 \text{ litri}$$